COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-HUITIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1979

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1979

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation d'agrégats à partir de métaux solides bombardés par jets moléculaires de haute énergie.* Note (*) de **F. Marcel Devienne, Monique Teisseire** et **Robert Combarieu,** présentée par Edmond A. Brun.

Nous avons étudié la formation d'ions moléculaires polyatomiques par bombardement d'une surface d'uranium pur par un jet moléculaire de haute énergie obtenu par échange de charge. les agrégats ainsi obtenus pouvant contenir jusqu'à 15 atomes d'uranium. L'influence de divers paramètres tels que l'énergie et la nature du bombardement moléculaire, l'énergie d'extraction des ions secondaires, la température de la cible et la présence d'un gaz, a été étudiée.

We have studied the formation of combinations or associations of uranium atoms constituted by some atoms of uranium. For instance we have observed by impact on pure uranium of a high energy atomic beam, some aggregates containing up to 15 atoms of uranium. We have studied the influence of some parameters such as the energy and the nature of the molecular beam, the energy of secondary ions, the temperature of the target, and the presence of a specific gas.

Par bombardement moléculaire d'une surface d'uranium, nous avions mis en évidence [(1), (2)] la formation d'ions moléculaires constitués par deux ou trois atomes d'uranium ou de ses composés tels que U_2^+, U_3^+, $(UO_2)_2^+$.

Récemment, en poursuivant notre étude sur certains corps pouvant se dissocier avec une faible énergie, nous avons recherché des combinaisons ou des associations d'atomes d'uranium constituées par plusieurs atomes de ce corps, de tels agrégats se formant lorsque le métal pur est bombardé dans l'ultravide par des faisceaux moléculaires d'argon ou de krypton ayant des énergies un peu supérieures à 10 keV. Avec l'appareil déjà décrit [(2), (3)], nous avons pu observer des agrégats jusqu'à U_{13}^+ avec l'argon et U_{15}^+ avec le krypton. Signalons que nous avons observé une telle formation d'agrégats avec d'autres métaux (or, tungstène, molybdène).

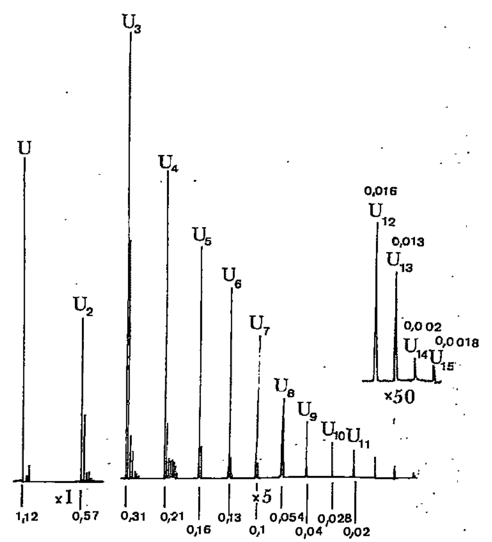


Fig. 1. — Spectre de masse de l'uranium.
Jet atomique de krypton d'énergie 15 keV; tension d'extraction 1 400 V.

La figure 1 et le tableau I représentent, à des sensibilités différentes, les résultats obtenus en bombardant, par un faisceau d'atomes neutres de krypton, une surface d'uranium fortement dégazée par chauffage dans un vide poussé (10^{-8} Torr). Ils indiquent la proportion d'ions moléculaires polyatomiques d'uranium et, sur la figure, de certains de ses composés (surtout oxygénés) qui existent malgré le dégazage. Il y a lieu de remarquer que la proportion de U_{15} n'est que de 0,045 % de tous les ions secondaires extraits.

TABLEAU I

ΣU	ΣU_2	ΣU_3	ΣU_4	ΣU_5	ΣU_6	ΣU_7	ΣU_8
1,200 nA	0,880 nA	0,532 nA	0,325 nA	0,186 nA	0,146 nA	0,110 nA	0,054 nA
33,803 %	24,789 %	14,986 %	9,155 %	5,239 %	4,113 %	3,099 %	1,521 %

ΣU_9	ΣU_{10}	ΣU_{11}	ΣU_{12}	ΣU_{13}	ΣU_{14}	ΣU_{15}	Σ_T
0,040 nA	0,028 nA	0,020 nA	0,016 nA	0,010 nA	0,002 nA	0,001 6 nA	3,551 nA
1,127 %	0,788 %	0,563 %	0,451 %	0,282 %	0,056 %	0,045 %	

A la suite de ces premiers résultats, nous avons approfondi ces recherches sur l'uranium en faisant varier plusieurs paramètres.

1. Influence de l'énergie du jet moléculaire. — En augmentant l'énergie d'un jet moléculaire de krypton de 8 à 15 keV, on augmente également son intensité, d'où une croissance rapide du courant d'ions secondaires pour une même tension d'extraction.

Dans le cas de nos expériences, la proportion des ions extraits de masse élevée, croît très légèrement avec l'énergie de bombardement, cependant dans le domaine d'énergies que nous utilisons (8 à 15 keV) il ne semble pas que l'influence de celles-ci soit très importante sur la proportion des agrégats formés.

2. Influence de la nature du jet moléculaire. — L'expérience montre que, pour une même énergie et une intensité sensiblement identique, la proportion des molécules contenant un assez grand nombre d'atomes d'uranium, par exemple au-delà de 5, est plus grande dans le cas du krypton que dans le cas de l'argon, ce que montre le tableau II, l'énergie de bombardement étant de 15 keV.

TABLEAU II

Atomes		ΣU	ΣU_2	ΣU_3	ΣU_4	ΣU_5	ΣU_6
Argon		1,410 nA	0,870 nA	0,416 nA	0,246 nA	0,140 nA	0,100 nA
		42,46 %	26,20 %	12,53 %	7,40 %	4,21 %	3,01 %
Krypton		1,200 nA	0,880 nA	0,532 nA	0,325 nA	0,186 nA	0,146 nA
		33,99 %	24,92 %	15,07 %	9,20 %	5,27 %	4,13 %

Atomes	ΣU_7	ΣU_8	ΣU_9	ΣU_{10}	ΣU_{11}	ΣU_{12}
Argon	0,060 nA	0,030 nA	0,022 nA	0,016 nA	0,010 nA	0,008 nA
	1,80 %	0,90 %	0,66 %	0,48 %	0,30 %	0,24 %
Krypton	0,110 nA	0,054 nA	0,040 nA	0,028 nA	0,020 nA	0,016 nA
	3,11 %	1,53 %	1,13 %	0,79 %	0,56 %	0,45 %

3. Influence de la tension d'extraction. — Nous avons opéré dans des conditions de bombardement identiques et fait varier la tension d'extraction. Il semble que la proportion des ions moléculaires polyatomiques ne soit guère modifiée par des variations de la tension d'extraction.

4. Influence de la température de la cible. — L'influence de la température de la cible est relativement faible, mais il semble toutefois que la proportion des agrégats de masse lourde augmente légèrement avec la température (tableau III).

Tableau III

Température de la cible (°C)	ΣU	ΣU_2	ΣU_3	ΣU_4	ΣU_5	ΣU_6	ΣU_7
20	2,330 nA	1,970 nA	1,000 nA	0,570 nA	0,330 nA	0,214 nA	0,134 nA
	35,58 %	30,09 %	15,27 %	8,70 %	5,04 %	3,27 %	2,05 %
270	2,040 nA	1,600 nA	0,950 nA	0,560 nA	0,302 nA	0,228 nA	0,140 nA
	35,05 %	27,49 %	16,32 %	9,62 %	5,19 %	3,92 %	2,41 %

5. Influence de la présence d'un gaz. — La présence d'un gaz quelconque, tel que l'oxygène ou l'azote à une pression très faible, de l'ordre de 10^{-7} mm de mercure, modifie considérablement l'aspect des phénomènes, elle entraîne une augmentation importante de l'intensité globale du faisceau d'ions secondaires.

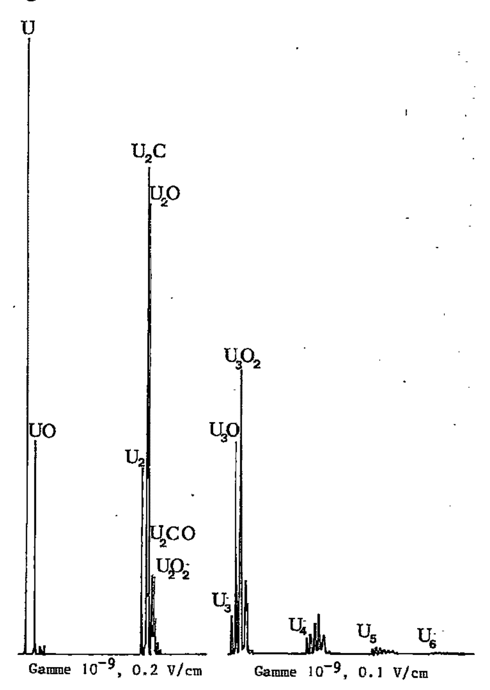


Fig. 2. — Action de l'oxygène sur la formation d'agrégats d'uranium.

Dans le cas de l'oxygène par exemple, on observe que les proportions des ions U_1^+, U_2^+, U_3^+... diminuent parce qu'il se forme des ions UO^+, UO_2^+, $U_2O_2^+$... La figure 2 représente un spectre d'uranium en présence d'oxygène, la pression de ce gaz étant égale à 7.10^{-7} Torr.

Le pourcentage des ions moléculaires contenant 6 atomes d'uranium en présence d'oxygène est à peine de l'ordre de 3 ‰.

Le tableau IV, correspondant aux mêmes conditions, montre que le pourcentage des molécules polyatomiques diminue fortement en présence d'un gaz.

TABLEAU IV

ΔPO_2 enceinte (Torr)	ΣU_1	ΣU_2	ΣU_3	ΣU_4	ΣU_5	ΣU_6	ΣU_7	Σ_T
3.10^{-7}.....	5,20 nA	4,40 nA	1,98 nA	1,00 nA	0,59 nA	0,37 nA	0,16 nA	13,70 nA
	37,90 %	32,11 %	14,45 %	7,30 %	4,30 %	2,70 %	1,16 %	–
5.10^{-7}.....	5,40 nA	4,30 nA	1,82 nA	0,81 nA	0,55 nA	0,26 nA	0,05 nA	13,19 nA
	40,94 %	32,60 %	13,80 %	6,14 %	4,17 %	1,97 %	0,38 %	–
7.10^{-7}.....	6,00 nA	8,60 nA	2,05 nA	0,43 nA	0,10 nA	0,04 nA	–	17,22 nA
	34,84 %	49,94 %	11,90 %	2,50 %	0,58 %	0,23 %	–	–
9.10^{-7}.....	20,70 nA	7,72 nA	4,08 nA	1,10 nA	0,44 nA	0,26 nA	0,02 nA	34,32 nA
	60,31 %	22,49 %	11,89 %	3,21 %	1,28 %	0,76 %	0,06 %	–
1.10^{-6}.....	60,00 nA	12,50 nA	2,88 nA	0,88 nA	0,39 nA	0,05 nA	–	76,70 nA
	78,23 %	16,30 %	3,75 %	1,15 %	0,51 %	0,07 %	–	–
2.10^{-6}.....	233,00 nA	6,24 nA	0,75 nA	0,10 nA	–	–	–	240,10 nA
	97,04 %	2,60 %	0,31 %	0,04 %	–	–	–	–

En conclusion, l'énergie de bombardement de la surface et l'énergie d'extraction des ions secondaires ont peu d'influence sur la proportion des ions moléculaires polyatomiques formés, celle-ci dépendant surtout de la nature des atomes neutres (argon-krypton) constituant le faisceau moléculaire et de la propreté des surfaces bombardées.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) F. M. Devienne, *Entropie*, n° 76, 1977, p. 18-27.

(2) Laboratoire de Physique moléculaire des Hautes-Énergies, « Appareil d'analyse de surfaces par bombardement moléculaire », Brevet C.N.R.S.-A.N.V.A.R. (66e *Exposition de physique*, décembre 1976).

(3) F. M. Devienne et J. C. Roustan, *Comptes rendus*, 283, série B, 1976, p. 397.

Laboratoire de Physique, moléculaire des Hautes Énergies, 06530 *Peymeinade*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermostatique du diagramme d'équilibre du couple frigorigène* $CaCl_2$, NH_3. Note (*) de **Jean Fléchon** et **Francis Machizaud**, présentée par Alfred Kastler.

Notre but est de rechercher les caractères du couple frigorigène le mieux adapté à des opérations de réfrigération et climatisation solaires dans les zones tropicales. A condition de pouvoir obtenir une température diurne de travail d'environ 120 à 140°C, l'absorption sèche semble le processus le mieux adapté à des conditions climatiques rigoureuses. Pour en juger, la connaissance du diagramme 1/T, Log P à diverses concentrations en NH_3 est indispensable.

The particular climatic conditions of the tropical zones make it necessary so far as solar refrigeration is concerned, to look for a few frigorigene couples adapted to difficult temperature conditions. Among the possible binaries the couple $CaCl_2$, NH_3, *responsible for the formation and the dissociation of ammoniacates seems able to bring some results which can be practically used.*

I. PROCESSUS CHIMIQUE : LES AMMONIACATES. — (*a*) L'absorption sèche. — C'est surtout en Allemagne entre les deux guerres qu'ont été examinées les propriétés absorbantes des sels alcalino-terreux. En particulier Plank (1), Linge (2), Altenkirsch (3) et Mehl (4) ont contribué à la réalisation d'armoires ménagères à cycle intermittent d'absorption par voie sèche.

Par ailleurs E. Bonauguri (8) expérimentait en laboratoire à Milan de 1963 à 1965 le couple NH_3-$CaCl_2$ — et annonçait des performances de 23 à 70 %. Sur le même binaire, en Russie, D. Muradov et O. Shadiev (9) travaillant à Tashkent en ambiance torride (jour 42°C, nuit 19°C) maintenaient l'évaporateur à 8°C le jour, puis réalisaient (10) un appareil à glace libérant 400 kcal/m²/jour; Shadiev et Umarov (11) examinaient les problèmes de conductivité et l'importance des fuites thermiques. Dans l'octoammoniacate la conductivité thermique variait de 0,65 kcal/hrm°C pour un écart de 17°C à 2,45 kcal/hrm°C pour une différence de température de 37°C.

L'utilisation pratique durant des années d'appareils domestiques reposant sur ce principe est rassurante, la question essentielle est donc de définir comment la distribution du rayonnement solaire et les performances qu'il impose sont compatibles avec une exploitation réelle du froid solaire.

D'après Eggers-Lura (12), les deux sels les mieux adaptés à cet objet sont le chlorure de calcium $CaCl_2$ et le chlorure de strontium $SrCl_2$ dont les performances d'absorption de NH_3 sont équivalentes.

Si l'on tient compte du fait que $CaCl_2$ est un sous-produit actuellement inutilisable de l'industrie (Solvay) et de la parenté chimique de Ca et Sr on peut se limiter dans une première approche au seul $CaCl_2$.

(*b*) *Dissociation et régénération de l'octoammoniacate.* — L'octoammoniacate $CaCl_2$, 8 NH_3 se forme à la température ambiante. Par chauffage on obtient une dissociation progressive suivant le schéma (5) :

$$CaCl_2, 8\,NH_3 \xrightarrow[95°]{} CaCl_2, 4\,NH_3 \xrightarrow[106°]{} CaCl_2, 2\,NH_3$$
$$p\,(=16\text{ atm}) + 4\,NH_3, \qquad p\,(=16\text{ atm}) + 2\,NH_3$$

(condenseur à 40°), ce qui libère 6 NH_3 par mole $CaCl_2$ initiale lorsque les conditions imposées sont celles définies plus haut. La séparation des 2 NH_3 restants n'est possible qu'au-delà de 180°C (5). Il ne peut être question de l'envisager pour la réfrigération employant le rayonnement solaire non concentré.

En fait la température caractérisant ces réactions est largement dépendante de la pression subie par les divers ammoniacates. Par exemple [14] : l'octoammoniacate devient le tétraammoniacate à 95°C si $p = 16$ bar, 32°C si $p = 1$ bar, -2°C si $p = 1/7{,}6$ bar, le tétraammoniacate forme le diammoniacate à 106°C sous 16 bar, 42°C sous 1 bar, 7°C sous 1/7,6 bar.

D'autre part la vitesse de dissociation dépend également de la température et de la quantité d'ammoniacate présent dans le mélange solide. Dans des conditions données, plus la quantité d'ammoniacate diminue, plus la transformation est lente. Or, nous sommes limités, à la régénération, par les 17 h séparant la fin du chauffage par le soleil du début de l'échauffement du jour suivant.

En se bornant à un strict bilan réactionnel, au total 102 g d'ammoniac sont utilisables par 111 g de chlorure de calcium. Si nous nous référons à la comparaison vue en absorption humide, à 2,5 kg de $CaCl_2$ correspondent, 2,3 kg d'ammoniac récupérable, donc en tenant

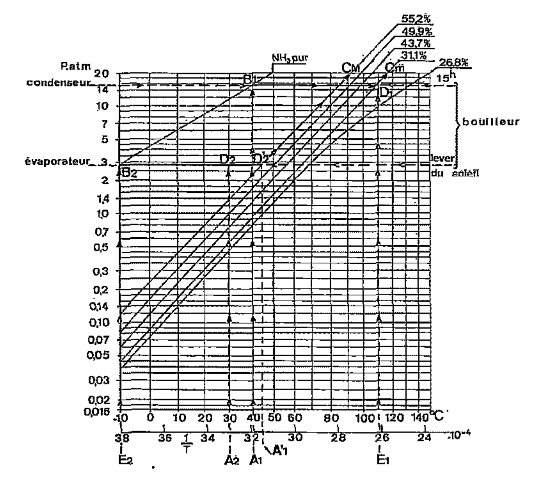


Diagramme 1/T log P pour le couple frigorigène $NH_3.CaCl_2$

compte de la dissociation précédente ce sont 460 kcal brutes qui caractérisent le pouvoir réfrigérant du sel, soit quatre fois plus qu'avec le binaire eau-NH_3.

Notons que ces résultats n'ont de sens qu'à l'équilibre, aussi bien pour le liquide absorbant que pour le solide. En fait, comme nous l'avons déjà signalé, le paramètre essentiel demeure la vitesse d'absorption de l'ammoniac au cours de la nuit.

Aussi, dans la réalité, les réactions ne sont jamais complètes, soit en raison de la température diurne au collecteur, soit faute de temps pour la régénération de l'ammoniacate. Il n'est pas inutile sur ce point de consulter des ouvrages pratiques. Degoin [6] considère que la saturation à froid est à peu près terminée avec 600 g de NH_3 par kilogramme de $CaCl_2$ qui retient à chaud environ 200 g de NH_3, donc 400 g seulement de réfrigérant sont disponibles par kilogramme de sel anhydre, ce qui représente 1 kg d'ammoniac dans l'exemple étudié, très supérieur à ce que laisse espérer le meilleur des binaires liquides à l'équilibre.

Le même auteur évalue à 1 200 fg la capacité frigorifique par 24 h d'une armoire domestique, ce qui, d'après les données, requiert l'emploi d'un minimum de 15 kg de $CaCl_2$, car il convient de tenir compte des fuites thermiques et de la capacité calorifique particulière

de l'appareil. D'après nos propres études (2) c'est environ 4 m² d'insolateurs plans qui seraient nécessaires pour chauffer le sel dans des temps compatibles avec la durée d'ensoleillement efficace.

Ces propositions, issues de l'expérience courante, montrent comment dans les conditions d'utilisation réelles la vitesse de dissociation correspond à la libération des 2/3 de la quantité d'ammoniac théoriquement disponible durant la période de chauffage et l'entrée en combinaison des 2/3 de cette masse pendant la nuit soit une performance possible de 43 %.

Il est bien évident que les températures maximales et minimales réelles du générateur peuvent modifier ce taux moyen d'utilisation.

II. Étude physicochimique au laboratoire. — Il serait tentant de comparer ces données physicochimiques fondamentales à celles que nous pourrions obtenir expérimentalement dans une perspective définie par les diagrammes (Log P, 1/T). Nous avons donc construit au laboratoire un ensemble permettant d'étudier ces réseaux pour les couples frigorigènes les plus variés et d'abord le couple NH_3-$CaCl_2$.

(*a*) *L'appareil.* — Nous travaillons sur 2 kg de sel anhydre disposé de manière à augmenter au maximum l'interface solide-gaz dans une enceinte d'acier à l'épreuve de 30 bar, entourée de rubans chauffants permettant de travailler en température contrôlée à ± 0,5°C près, de l'ambiante à 150°C. Des manomètres assurent la mesure des pressions. Le bouilleur est réuni par l'intermédiaire d'un condenseur à un évaporateur de 5 dm³ environ muni d'un tube de verre à l'épreuve de la pression et qui permet des lectures de volume de liquide à 10 cm³ près.

Après de délicats essais d'étanchéité à l'azote sous 30 bar et une mise sous vide prolongée de l'appareil renfermant $CaCl_2$ anhydre, nous introduisons 2,7 kg d'ammoniac liquide dans l'évaporateur. Un jeu de vannes permet de réaliser dans le bouilleur tous les taux d'ammoniacate permis par la stœchiométrie.

(*b*) *Première série d'expériences.* — Soit une concentration C du couple solide gaz isolé dans le bouilleur. A l'aide du thermomètre régulateur « Jumo » noyé dans la masse, on porte l'ensemble à une température T et on note à intervalles réguliers la pression afin de la définir ainsi que sa vitesse de mise en équilibre. Même si une partie de l'ammoniacate se dissocie durant cette opération, la composition de la phase pâteuse varie peu. En effet, le volume libre dans le générateur n'excède pas 5 l, qui, même sous 15 kg de pression, ne correspondent pas à une masse supérieure à 50 g (7).

La précision sur la concentration lue au départ peut donc être au maximum de 5 % en milieu pauvre en ammoniac à 1 % en milieu riche.

Nous pouvons ainsi tracer dans le diagramme (Log P, 1/T) le réseau des droites correspondant à des concentrations variant de 25 à 55 % d'ammoniac.

III. Résultats dans les conditions d'équilibre. — (*a*) *Diagramme* (1/T, Log P). — Ils sont portés sur la figure. Ils permettent d'observer que pour $T_{MC} = 40°C$ (point A_1), nous trouvons à la verticale de A_1 la pression définie par B_1 sur la droite NH_3 pur soit 16 bar, l'horizontale issue de B_1 coupe en D_1 la droite $C_m = 30$ % à la verticale de E_1 ($T_{mb} = 110°C$). Si $T_{me} = -10°C$ (point E_2) la verticale issue de E_2 coupe la droite NH_3 pur en B_2 soit 2,9 bar. De B_2 l'horizontale coupe la droite $C_M = 55,7$ % en 1 point D'_2 dont l'abscisse est A'_1 (44°C) or D_2 ($T_{mb} = 30°C$) a pour abscisse A_2 ce qui signifie que $C_M = 55,7$ % est le maximum possible de la quantité d'ammoniac présente dans l'ammoniacate. En effet, pour 2 kg 500 de $CaCl_2$, nous disposons de 2,066 kg de NH_3.

(b) *Optimisation des diagrammes en vue de la réfrigération solaire.* — Nous pouvons nous demander, au vu de ces résultats, quels caractères doivent présenter les diagrammes des couples les mieux adaptés à la réfrigération solaire. En observant la figure, nous constatons que, dans le domaine des concentrations utilisables limité par 25 et 55 %, le réseau du binaire le plus rentable doit être le plus étroit. Ceci signifie, en effet, que l'écart de température le plus faible permet la plus grande variation de concentration. C'est bien le cas de NH_3-$CaCl_2$.

D'autre part plus la pente des droites (Log P, 1/T) est grande, plus la pression augmente lorsque la température s'élève, ce qui assure une bonne distillation de l'ammoniac, plus la pression diminue lorsque la température s'abaisse ce qui permet une évaporation rapide de l'ammoniac ainsi qu'une pression limite plus basse donc une plus faible température limite à l'évaporateur.

IV. CONCLUSION. — Une comparaison de $CaCl_2$, NH_3 avec d'autres couples frigorigènes, classiques, tels que H_2O, NH_3-NaSCN, NH_3 montre que l'écart des droites d'égale concentration ainsi que leur pente sont très largement favorables à l'emploi du premier, au moins dans les climats tropicaux caractérisés par des nuits chaudes succédant à des journées souvent embrumées par le sable ou la vapeur d'eau.

Ajoutons que des problèmes de thermocinétique se posent tant dans la phase de vaporisation que dans celle de régénération du binaire. Les vitesses de libération et d'absorption de NH_3 sont essentiellement fonction de la température T, de la pression P, de la concentration C ainsi que de l'interface solide-gaz.

Comme dans l'étude des performances limites et réelles des insolateurs plans [(13), (14)] les phénomènes d'équilibre thermostatique et de thermocinétique interviennent de manière importante en réfrigération solaire.

(*) Séance du 6 novembre 1978.

(1) R. PLANK et J. KUPRIANOFF, *Die Kleinkältemaschine*, Springer-Verlag, Berlin, 1960, p. 351.
(2) K. LINGE, *Über Periodische Absorptionskältemaschinen* (*D. Sc. Thesis*, Karlsruhe, mai 1929).
(3) E. ALTENKIRSCH, *Absorptionshältemaschinen*, Verlag Technik, Berlin, 1954.
(4) W. MEHL, *Zeitschrift für die Gesamte Kälteindustrie*, 11, 41, 1934, p. 186.
(5) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, IV, Masson, Paris, 1956-1970, p. 316.
(6) DEGOIN, *Réfrigération électrique automatique*, Librairie Girardot (épuisé).
(7) S. L. SARGENT et W. A. BECKMAN, *Solar Energy*, 12, n° 2, 1968, p. 137-146.
(8) E. BONAUGURI, *Preliminary notes on a Solar Absorption Unit* (*Proceedings of the 12th International Congress of Refrigeration*, I.F.F., Paris, 1969, p. 1411).
(9) D. MURADOV et O. SHADIEV, *Intermittent Solar Refrigerator with Solid Absorbent*, Izd., Tash, G.V. iB.G.P.I., Tashkent, 1969.
(10) D. MURADOV et O. SHADIEV, *Geliotekhnika*, 7, n° 3, 1971, p. 33.
(11) O. SHADIEV et G. Y. UMAROV, *Geliotekhnika*, 8, n° 5, 1974, p. 34.
(12) A. EGGERS-LURA et coll., *Heliotechnique and Development*, KETTANI, éd.. Soussou, 1976, p. 95.
(13) J. FLÉCHON, *Rev. Phys. appl.*, 11, 1976, p. 743-750.
(14) J. FLÉCHON, R. WERTWIJN et A. DIALLO, *Comptes rendus*, 283, série B, 1976, p. 9.

Faculté des Sciences, Laboratoire de Physique de Dépôts métalliques, Université de Nancy I, Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrométrique de la basicité des cétones.*

Note (*) de **Claude Kraus, Denis Sénéchal** et **Louis Bellon,** transmise par Adolphe Pacault.

Les constantes d'association des différentes cétones aliphatiques et cyclaniques avec le naphtol-2 et le tétracyanoéthylène ont été mesurées à 20°C en solution étendue dans des solvants inertes cyclohexane-heptane-tétrachlorométhane. L'objectif principal est la recherche de relations structure-réactivité.

We have measured the association constants of a series of cyclic and aliphatic ketones with 2-naphtol and tetracyanoethylene in dilute solutions in cyclohexane, heptane and carbon tetrachloride at 20°C. This study is intended to provide information concerning substituent effects on the reactivity of ketones in donnor-acceptor complexes.

Ce travail a essentiellement pour but l'établissement d'une échelle de basicité des cétones aliphatiques et cyclaniques en solution. Il fait suite à une étude analogue portant sur d'autres bases organiques oxygénées : éthers [(1), (2)], esters (3), alcools (4). Il a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales :

1. le critère de basicité adopté est la valeur de la constante d'association par liaison hydrogène ou transfert de charge avec deux acides, le naphtol-2 (A_1) et le tétracyano-éthylène (TCNE) (A_2);

2. cette constante exprimée à l'aide des fractions molaires (k_x) est mesurée à 20°C en solution étendue dans différents solvants, cyclohexane (S_1), *n*-heptane (S_2), tétrachloro-méthane (S_3);

3. la technique expérimentale est la spectrométrie ultraviolette; elle repose sur le fait que le spectre électronique d'un acide peut être notablement modifié par liaison hydrogène ou transfert de charge avec une base. L'application de cette technique est facile avec les bases transparentes dans le proche ultraviolet, elle l'est moins avec les cétones qui possèdent une bande d'absorption vers 280 nm, ce qui a limité le choix des acides au naphtol-2 avec lequel les mesures sont possibles vers 334 nm et au TCNE qui donne avec les cétones une bande de transfert de charge dont le maximum est compris entre 330 et 370 nm;

4. la valeur de k_x se déduit de l'étude d'une famille de spectres de même concentration en acide tracés dans des solvants mixtes S-cétone de composition variable. Les méthodes de calcul ont été souvent décrites [(1), (3), (4)], elles dérivent pour la plupart de la méthode de Hildebrand Benesi et reposent sur les hypothèses suivantes :

(*a*) les solutions sont idéales aussi bien au point de vue thermodynamique que spectroscopique;

(*b*) le seul équilibre à considérer est l'équilibre 1-1 : (1) $A+D \rightleftarrows AD$ entre une molécule accepteur et une molécule donneur d'électron.

Les valeurs numériques des constantes rencontrées comprises entre 10^2 et 10^3 rendent légitimes les hypothèses (*a*). L'utilisation de cellules de 10 cm permet d'opérer sur des solutions d'accepteur suffisamment étendues pour rendre leur auto-association négligeable.

Dans ces conditions, la précision des mesures est de l'ordre de 7 % pour les grandes valeurs de k_x (0,03 en log k_x); elle est moins bonne, de l'ordre de 10 %, pour les faibles valeurs de k_x.

Résultats expérimentaux. — Le tableau rassemble à côté des valeurs des logarithmes des constantes k_x, la valeur λ_{TC} du maximum d'absorption de la bande de transfert de charge du complexe cétone-TCNE.

TABLEAU

Données relatives aux associations de cétone R_1-CO-R_2 *avec la naphtol-2 et le* TCNE

		Log K_x à 20°C			λ_{TC} (nm)
A		Naphtol-2 (A_1)		TCNE (A_2)	
S		C_6H_{12} (S_1)	C_7H_{16} (S_2)	CCl_4 (S_3)	
R_1-CO-R_2: R_1	R_2				λ_{TC} (nm)
CH_3	CH_3	2,40	2,25	2,00	330
CH_3	C_2H_5	2,39	2,23	1,90	336
CH_3	$n-C_3H_7$	2,40	2,25	1,91	340
CH_3	$iso-C_3H_7$	2,46	2,25	2,00	343
CH_3	$n-C_4H_9$	2,41	2,25	1,94	340
CH_3	$iso-C_4H_9$	2,40	2,25	2,04	345
CH_3	$sec-C_4H_9$	2,45	2,30	1,91	350
CH_3	$ter-C_4H_9$	2,39	2,25	1,98	351
CH_3	$cyclo-C_3H_5$	2,56	2,41	2,14	336
CH_3	$cyclo-C_6H_{11}$	2,48	2,32	2,07	356
C_2H_5	C_2H_5	2,35	2,22	1,87	337
$n-C_3H_7$	C_2H_5	2,35	2,20	2,12	348
$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	2,36	2,21	1,99	350
$iso-C_3H_7$	$iso-C_3H_7$	2,29	2,15	1,98	362
$iso-C_4H_9$	$iso-C_4H_9$	2,30	2,13	1,92	357
$sec-C_4H_9$	$sec-C_4H_9$	2,28	2,15	2,04	370
Cyclopentanone		2,51	2,39	2,05	350
Cyclohexanone		2,59	2,45	2,19	355
Cycloheptanone		2,69	2,58	2,26	355
Cyclooctanone		2,72	2,59	2,20	358
Cycloundécanone		2,46	2,33	1,95	359
Méthyl-2 cyclohexanone		2,49	2,37	2,08	364

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — 1. *Associations cétone-naphtol-2.* — (*a*) *Influence du solvant.* — Les valeurs de K_x obtenues dans S_1 (cyclohexane) et dans S_2 (*n*-heptane) vérifient la relation

(2) $$\log k_{(A_1D)S_1} = \log K_{(A_1D)S_2} + 0,142,$$

avec un coefficient de régression $r=0,992$ et un écart quadratique moyen $\varepsilon=0,019$.

Notons qu'une relation analogue a été obtenue avec les esters, elle ne diffère de la précédente que par le terme constant (0,136 à la place de 0,142).

(*b*) *Influence de la structure.* — A ce point de vue, on peut en première approximation classer les cétones en trois familles : cyclanones, méthylcétones, cétones disubstituées :

— *cyclanones :* comme cela a déjà été signalé pour les éthers [([1]), ([2])] et les lactones ([3]), la cyclisation entraîne une augmentation de la basicité; celle-ci dépend de la taille du cycle. Elle est maximale pour les cycles en C_7 et C_8 (alors que le maximum de basicité est obtenu pour les cycles en C_4 dans le cas des éthers et en C_5 dans celui des lactones). La cycloundécanone a une basicité de cétone aliphatique. Qualitativement, ce phénomène peut être interprété par la diminution de l'effet stérique, diminution surtout marquée dans le cas des cycles de faible dimension;

— *méthylcétones :* CH_3COR. La basicité des méthylcétones est très voisine de celle de la propanone si le substituant R n'est pas ramifié en α. Dans le cas contraire (à l'exception de la pinacoline), la basicité est supérieure à celle de la propanone. S'il est possible d'admettre que l'influence du substituant R peut se séparer en effet polaire et effet stérique, il faut en conclure que dans ce cas l'effet polaire l'emporte sur l'effet stérique;

— *cétones disubstituées :* R–CO–R'. D'une façon générale, ces cétones sont moins basiques que la propanone, la diminution de basicité étant d'autant plus forte que R et R' sont plus ramifiés; en se plaçant dans la même hypothèse que précédemment il faudrait admettre que l'effet stérique l'emporte sur l'effet polaire.

L'ensemble des résultats précédents met en évidence la double inégalité vérifiée quel que soit R :

$$\text{(3)} \qquad \log k_{R-CO-R} \leqq \log k_{CH_3COCH_3} \leqq \log k_{CH_3CO-R},$$

la différence de basicité entre R–CO–R et CH_3CO–R, faible pour les substituants R linéaires, devient importante avec les substituants ramifiés. L'inégalité (3) met en évidence l'impossibilité d'exprimer quantitativement nos résultats par une relation du type

$$\text{(4)} \qquad \log k_{R-CO-R'} = \alpha\{\sigma_R + \sigma_{R'}\} + \beta\{(E_s)_R + (E_s)_{R'}\} + \gamma,$$

et ceci quels que soient les paramètres σ et E_s utilisés; une telle relation impliquerait en particulier l'égalité

$$\text{(5)} \qquad \log k_{CH_3COR} = \frac{1}{2}\{\log k_{CH_3COCH_3} + \log k_{R-CO-R}\},$$

incompatible avec l'inégalité (3).

On peut dire que dans le cas des cétones il n'y a pas à la fois additivité des effets polaires et des effets stériques; comme l'additivité des effets polaires semble assez bien vérifiée ([5]), nous devons en conclure qu'il n'y a pas additivité des effets stériques (nous sommes d'ailleurs arrivés à un résultat analogue avec les éthers oxydes).

Comparaison avec les données antérieures. — Les valeurs des constantes d'association trouvées dans la littérature sont le plus souvent des constantes d'association cétone-phénol dans le tétrachlorométhane; elles sont mesurées par spectrométrie infrarouge [([6]), ([7]), ([8])]. Il est possible de les comparer aux nôtres bien qu'il ne s'agisse ni du même phénol, ni du même solvant. Nous avons vu, en effet, qu'un changement de solvant n'a pour effet que d'ajouter une même constante à $\log k_x$, il en est de même pour un changement de phénol de sorte que pour deux phénols A_1 et A_2 et pour deux solvants S_1 et S_2 il est possible d'écrire, quelle que soit la cétone

$$D = \log k_{(A_1D)\,S_1} = \log k_{(A_2D)\,S_2} + \text{Cte}.$$

Cette relation est bien vérifiée avec les résultats de Kelm et Brauer (K.B.) ([8]) portant sur 6 cétones $\log k = \log k_{K.B.} + 0{,}129$ ($r = 0{,}97$ $\varepsilon = 0{,}032$); elle l'est moins avec les données de Widom et Philippe (W.P.) ([7]) pour lesquelles on obtient : $\log k = 0{,}76 \log k_{W.P.} + 0{,}17$ ($r = 0{,}98$ $\varepsilon = 0{,}005$); enfin elle ne l'est pas du tout avec celles de Gramstad ([6]).

2. *Associations cétones-TCNE.* — Les valeurs obtenues pour les constantes d'association sont voisines et de l'ordre de 100. Nous n'avons pas pu mettre en évidence des relations

structure/réactivité significatives. En revanche, en ce qui concerne la position de la bande de transfert de charge, il est remarquable de noter que, quel que soit R :

$$\lambda_{TC\,(CH_3CO-R)} \simeq \frac{1}{2} | \lambda_{TC\,(CH_3COCH_3)} + \lambda_{TC\,(RCOR)} |$$

il ne doit donc pas être impossible de représenter $\lambda_{TC\,(R_1COR_2)}$ par une fonction linéaire des paramètres structuraux de R_1 et R_2. En faisant appel aux paramètres σ^* et E_S de Taft nous obtenons : $\lambda_{TC} = 58,8\,\Sigma\,\sigma^* - 7,2\,\Sigma\,E_S + 328,8$ ($r = 0,96$ $\varepsilon = 3$). D'après la théorie de transfert de charge, λ_{TC} est pratiquement une fonction linéaire du potentiel d'ionisation vertical de la cétone. En adoptant les valeurs données par Loufty (9) pour les potentiels d'ionisation I_V, nous vérifions, pour les cétones aliphatiques autres que le pentanone-2, la relation

$$I_V = -0,23\,\lambda_{TC} + 0,17 \quad (r = 0,99 \quad \varepsilon = 0,033).$$

Il n'existe pas en revanche de relation analogue pour les cyclanones.

CONCLUSION. — Le but principal de ce travail était la détermination d'une échelle de basicité des cétones en solution. A ce point de vue, l'étude des associations avec le TCNE présente un intérêt limité car, d'une part, une échelle de basicité liée aux constantes d'association ne se prête pas à l'établissement de relations simples structure-réactivité et, d'autre part, une échelle de basicité associée aux valeurs de λ_{TC} fait double emploi avec une échelle liée aux potentiels d'ionisation, qui serait elle-même davantage liée aux enthalpies qu'aux enthalpies libre d'association. En revanche, la connaissance des constantes d'association avec le naphtol-2 (et vraisemblablement avec tout autre phénol), dans un solvant inerte, nous semble apporter une solution intéressante au problème proposé. Il reste cependant à expliquer pourquoi cette échelle reposant sur la formation de liaison hydrogène en phase liquide diffère tellement des échelles de basicité établies en phase vapeur à partir de l'étude de réactions de transfert de proton du type $D + NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + DH^+$ (2), mais il s'agit là d'un phénomène qui n'est pas particulier aux cétones, il semble bien que la plupart des autres bases faibles aient un comportement analogue.

(*) Séance du 30 octobre 1978.

(1) J. L. Abboud et L. Bellon, *Ann. Chim. Fr.*, 5, 1970, p. 63.

(2) P. Gately, J. L. Abboud, K. L. Narsi et R. W. Taft, *Abstracts of the Enchem. Conference on Ring Closure Reactions and Related Topics*, 1978, Abstract C. 33.

(3) D. Sénéchal et L. Bellon, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 635.

(4) R. Benizri et L. Bellon, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(5) *Newman Steric Effect in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, éd., Inc. Londres, 1963.

(6) T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 497.

(7) J. Widom et J. Philippe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1383.

(8) Kelm et Brauer, *Z. Phys. Chem.*, 785, 1972, p. 225.

(9) R. O. Loufty et A. C. Somersall, *Canad. J. Chem.*, 54, n° 5, 1976, p. 760.

Laboratoire de Spectrométrie ultraviolette,
Faculté des Sciences et Techniques, 6, *avenue Le-Gorgeu,* 29283 *Brest Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélations d'orientation moléculaire dans des groupes hydrophobes de composés tensio-actifs usuels.* Note (*) de **Pierre Maelstaf** et **Pierre Bothorel**, transmise par Adolphe Pacault.

Les corrélations d'orientation moléculaire ont été mesurées par diffusion Rayleigh dépolarisée dans des hydrocarbures variés qui constituent la partie hydrophobe de composés tensio-actifs usuels. Ces corrélations sont souvent très faibles et suggèrent un désordre moléculaire important à l'interface eau-tensio-actif-pétrole par exemple. Ce désordre, lié à une grande entropie moléculaire, pourrait contribuer fortement à l'abaissement des tensions interfaciales provoqué par l'addition de composés tensio-actifs.

Molecular orientation correlations were performed, using depolarized Rayleigh scattering, in various aliphatic compounds which form the hydrophobic part of usual tensio-active compounds. These correlations are often very weak and suggest an important molecular disorder at the interface water-tensio-active compound-oil, for example. This disorder, related to a great molecular entropy, could strongly contribute to the falling of interfacial tensions, caused by the addition of tensio-active compounds.

Depuis quelques années les pétroliers tentent d'augmenter la quantité de pétrole extrait des gisements par injection de mélanges tensio-actifs ([1]). Il est intéressant de rappeler que 30 à 50 % seulement du pétrole enfoui est actuellement récupéré, même après balayage de la roche réservoir par de l'eau. Les meilleurs résultats sont obtenus en lavant la roche par une microémulsion contenant de l'eau, du pétrole et un mélange tensio-actif de molécules amphiphiles. La tension interfaciale microémulsion-eau ou microémulsion-huile peut être extrêmement faible (10^{-6} mN/m au lieu de quelques dizaines de mN/m ou plus pour l'interface eau-huile); c'est là la raison de l'efficacité exceptionnelle de l'entraînement du pétrole par la microémulsion. Un problème intéressant se pose au niveau moléculaire : quelle structure de l'interface est responsable d'une tension interfaciale si basse, pratiquement nulle?

Nous ne nous sommes intéressés qu'à un côté de l'interface : la partie hydrophobe où les chaînes aliphatiques des molécules de composés tensio-actifs sont en interaction entre elles et avec les chaînes hydrocarbonées qui constituent le pétrole. Nous nous sommes demandés si ces très faibles tensions interfaciales étaient dues à une forte association des deux types de chaînes, ancrant solidement la microémulsion dans le pétrole. S'il existait une telle association, on devrait observer de fortes corrélations d'orientation entre ces diverses chaînes. Il n'existe pas, pour le moment, de technique permettant d'étudier ces corrélations à l'interface. C'est pourquoi nous nous sommes contentés de les étudier dans des liquides homogènes constitués par les chaînes aliphatiques de composés tensio-actifs courants et dans des hydrocarbures pétroliers.

La technique utilisée est la diffusion Rayleigh dépolarisée [([2]), ([3])]. La différence entre les intensités dépolarisées diffusées par un composé liquide et en solution dans un solvant isotrope est directement liée à un paramètre J_{22} d'autocorrélation d'orientation entre les molécules dans le liquide pur ([4]). Nous avons déterminé par cette technique les paramètres J_{22} de plusieurs séries de résidus aliphatiques de composés tensio-actifs. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux I et II. Les conditions expérimentales ainsi que les détails du passage théorique des intensités mesurées à ce paramètre moléculaire sont décrits par ailleurs [([2]), ([3])]. La température d'étude est de 25°C. Les valeurs de J_{22} sont les mêmes, à la précision expérimentale près, que le solvant soit le cyclohexane ou le diméthyl-2.2 butane (néohexane). Ces deux solvants sont formés de molécules quasi sphériques, incapables de

se corréler en orientation entre elles ou avec les molécules de soluté. Il existe des corrélations d'orientation moléculaire dans tous ces liquides aliphatiques purs puisque J_{22} n'est jamais nul. Ses valeurs sont positives, ce que nous pouvons interpréter par une tendance au parallélisme des chaînes. Il faut remarquer qu'à même nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale, les corrélations d'orientation sont les plus fortes dans les alcanes normaux. Dès que cette chaîne est ramifiée, ou substituée par un cycle benzénique, J_{22} diminue considérablement.

TABLEAU I

Alcanes normaux	J_{22} (*) (%)	Isomères de l'hexadécane	J_{22} (*) (%)	N-alkyl benzènes	J_{22} (*) (%)
C_7H_{16}........	16	Méthyl-4 pentadécane..................	49	C_6H_5-C_7H_{15}......	6
C_8H_{18}........	22			C_6H_5-C_8H_{17}......	9
C_9H_{20}........	30	Méthyl-6 pentadécane..................	54	C_6H_5-C_9H_{19}......	13
$C_{10}H_{22}$.......	35			C_6H_5-$C_{10}H_{21}$......	15
$C_{11}H_{24}$.......	41,5	Pentyl-6 undécane......................	11		
$C_{12}H_{26}$.......	48,6			C_6H_5-$C_{12}H_{25}$......	19
$C_{13}H_{28}$.......	55	Heptaméthyl-2.2.4.4.6.8.8 nonane.......	6		
$C_{14}H_{30}$.......	63,4				
$C_{15}H_{32}$.......	74			C_6H_5-$C_{15}H_{31}$......	25
$C_{16}H_{34}$.......	85,5				

(*) Les valeurs obtenues sont les mêmes, à la précision expérimentale près (environ 20 %), que le solvant soit le cyclohexane ou le néo-hexane (diméthyl-2.2 butane).

TABLEAU II

Polypropylbenzènes (**)	J_{22} (*) (%)	Poly-isobutènes (***)	J_{22} (*) (%)
$n = 7$....................	7	M = 325; n = 13.........	15
$n = 10$....................	7		
$n = 14$....................	7	M = 1 000; n = 37.........	32
$n = 16$....................	7		
$n = 18$....................	5	M = 1 350; n = 49.........	36
$n = 20$....................	7		
$n = 25$....................	6	M = 2 900; n = 105.........	41

(*) Même remarque que dans le tableau I.
(**) Don de l'Institut français du Pétrole.
(***) Don de la « Société Naphtachimie ».
M est la masse moléculaire moyenne et n le nombre moyen d'atomes de carbone de la chaîne principale.
Les polypropylbenzènes et poly-isobutènes sont des mélanges polydispersés.

Or il faut noter que parmi les séries que nous avons étudiées, ce sont, semble-t-il, les polypropylbenzènes qu'on trouverait dans les composés tensio-actifs les plus efficaces pour la récupération assistée du pétrole. Le paramètre J_{22} y est si faible qu'on peut dire que les corrélations d'orientation moléculaire sont absentes dans ces composés. Dans la limite de ces quelques résultats, nous serions tentés de penser que ce n'est pas une interface très ordonnée, avec de fortes corrélations d'orientation entre chaînes, qui conduit à ces tensions interfaciales très basses, mais au contraire un grand désordre moléculaire. Peut-on tenter

de relier un tel désordre à la tension interfaciale γ_i? Oui, si on se réfère à l'interprétation thermodynamique de γ_i et à une analyse de l'interface due à Prince ([5]). Si $\gamma_{e/p}$ est la tension interfaciale eau-pétrole, la tension interfaciale en présence de composé tensio-actif prend la forme

$$\gamma_i = \gamma_{e/p} - \Pi,$$

où Π est la pression du film bidimensionnel formé par les molécules amphiphiles. Cette pression peut être décomposée en deux contributions, Π_e due à la partie hydrophile de ces molécules et Π_p, due à la partie hydrophobe, donc aliphatique. La tension interfaciale γ_i est d'autant plus faible que Π est plus grand. Π, comme la tension interfaciale, s'exprime en fonction de l'enthalpie libre molaire partielle g de l'interface ([6]) :

$$\Pi = -\frac{\partial g}{\partial \mathrm{A}},$$

où A est l'aire moyenne occupée par une molécule tensio-active à l'interface.

Or $g = h - \mathrm{T}s = u + pv - \mathrm{T}s$ où h, u et s sont des grandeurs molaires partielles de l'interface : enthalpie, énergie interne et entropie (p est la pression, v, le volume molaire). La dérivée $-\partial g/\partial \mathrm{A}$ est généralement d'autant plus grande que l'enthalpie libre g est plus petite en valeur algébrique ([7]). Deux façons d'obtenir une forte pression de surface Π_p, et donc une faible valeur de γ_i, peuvent être envisagées : soit avec une forte énergie interne u, qu'on obtiendrait avec des chaînes aliphatiques très proches les unes des autres, donc très corrélées (l'énergie d'interaction due aux forces de dispersion serait maximale), soit avec une grande entropie s et donc un grand désordre moléculaire à l'interface.

Les résultats que nous avons obtenus semblent montrer que c'est ce second type de structure, très désordonnée, qui prévaut dans les composés amphiphiles les plus actifs pour la récupération assistée du pétrole. On pourrait voir une nouvelle preuve de cette nécessité d'un désordre moléculaire maximal dans l'efficacité plus grande des mélanges par rapport aux corps purs. Des études récentes de dynamique moléculaire [([8]), ([9])], dont les résultats sont en cours de publication, sont également en faveur d'un grand désordre moléculaire à l'interface.

Ces remarques, basées sur ces quelques expériences, pourraient servir à guider la recherche des formules chimiques des composés tensio-actifs les plus efficaces : il faudrait éviter les chaînes normales et introduire des ramifications, des substitutions benzéniques, faire des mélanges.

Dans cette première étude nous n'avons étudié que les autocorrélations entre chaînes de molécules amphiphiles. L'étude de ces autocorrélations dans le pétrole et des corrélations mixtes pétrole-composé tensio-actif s'impose. Nous l'avons faite et nous en présenterons bientôt les résultats.

M[lle] M. Duparc a apporté aux auteurs son aide technique efficace.

Cette étude a été subventionnée en partie par la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) D. O. Shah et R. S. Schechter, *Improved oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York, 1977.

(2) P. Bothorel, C. Such et C. Clement, *J. Chim. Phys.*, 10, 1972, p. 1453.

(3) C. Clement, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 747.

(4) S. KIELICH, *Chem. Phys. Letters*, 10, 1971, p. 516.
(5) L. M. PRINCE, *Microemulsions*, Academic Press, 1977.
(6) A. W. ADAMSON, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley, New York, 1976.
(7) J. BELLE et P. BOTHOREL, *Nouv. J. Chim.* 1, 1977, p. 265.
(8) J. BIAIS, B. CLIN, P. LALANNE et B. LEMANCEAU, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 1197.
(9) C. TAUPIN, Communication personnelle.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine Universitaire, 33405 *Talence Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'influence théorique de l'accord paramétrique à l'interface de deux solides en interaction physique ou chimique.* Note (*) de **Jean-Guillaume Eon** et **Pierre Courtine**, présentée par Paul Laffitte.

A la suite de la découverte des modifications des propriétés thermodynamiques de l'oxyde V_2O_5 en présence des oxydes mixtes $AlNbO_4$, $GaNbO_4$ et $TiNb_2O_7$, il est proposé un modèle théorique général centré sur les lois de la mécanique quantique. Ce modèle justifie la part attribuée expérimentalement à l'accord paramétrique à l'interface dans l'exaltation des relations physicochimiques entre les phases présentes.

After the recent discovery of the modifications of V_2O_5 *thermodynamic properties in the presence of mixed oxides* $AlNbO_4$, $GaNbO_4$ *and* $TiNb_2O_7$, *a general theoretical model, based on quantum mechanics and perturbation theory is assumed. This model shows how, parallel to electronic and symmetry factors, the crystallographic fit between two solid phases enhances or allows the physical or chemical interaction as they are brought into contact. It should be applied to semi-conductivity, epitaxy, supported catalysts as well as solid state reactions.*

INTRODUCTION. — La notion de structure, au sens de topologie, a pris depuis un demi-siècle, une importance croissante en ce qui concerne la réactivité chimique en général : il est inutile de rappeler les progrès réalisés grâce à l'emploi des groupes de symétrie dans la compréhension des propriétés optiques et magnétiques d'une entité chimique ([1]), mais aussi en théorie cinétique dans l'explication du choix du chemin réactionnel ([2]).

Cependant, lorsque l'on aborde la réactivité des solides, il existe un second facteur éminemment caractéristique du solide et complémentaire de la symétrie, qui n'a été que trop négligé à ce point de vue : la périodicité. Les études relatives à l'épitaxie ([3]) sont, à notre connaissance, les seules qui aient mené à comparer dans ce sens la géométrie de deux solides en interaction.

D'autre part, à l'occasion de travaux relatifs au rôle du support en catalyse d'oxydation des hydrocarbures, nous avons montré comment la comparaison des facteurs de périodicité en surface pouvait rendre compte d'une réductibilité thermodynamique anormale de V_2O_5 en présence de trois oxydes d'une même famille cristallochimique : $AlNbO_4$, $GaNbO_4$ et $TiNb_2O_7$ ([4]) réductibilité variable suivant l'oxyde choisi. Ce mécanisme avait déjà été postulé pour des résultats analogues obtenus sur le système V_2O_5-TiO_2 (anatase) ([5]).

Ces déductions expérimentales restaient cependant sans fondement théorique. Nous proposons donc ici une explication globale basée sur les lois de la mécanique quantique et applicable à tout système de solides.

MODÈLE THÉORIQUE. — Considérons deux phases solides A et B parfaitement cristallisées, présentant une surface infinie, pour la commodité du raisonnement, et placées face à face (cf. *fig.*) et appliquons la théorie des perturbations ([6]) au cristal A.

Soit H l'hamiltonien non perturbé et V le potentiel dû à la perturbation provoquée par B. Il n'y aura interaction que si les éléments de la matrice de l'opérateur perturbation sont non nuls :

Soit V_{jk} l'intégrale spatiale telle que

$$V_{jk} = \int \Psi_j \, V \, \Psi_k \, dv \neq 0,$$

où Ψ_j et Ψ_k sont des fonctions propres pour un électron, solutions de l'hamiltonien H.

Puisque celui-ci possède la périodicité du cristal, les fonctions Ψ, d'après Bloch [7] se mettent sous la forme suivante :

$$\Psi_j = u_j(\mathrm{R}) \exp(ij\,\mathrm{R}),$$

avec j, vecteur de l'espace réciproque de A (quelconque pour un cristal infini); R, vecteur réel; u_j fonction possédant la périodicité de A.

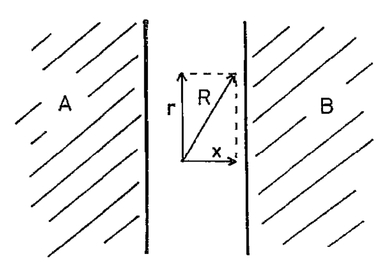


Schéma idéalisé des deux cristaux A et B en interaction. Décomposition d'un vecteur R quelconque dans l'espace réel :

$$\mathrm{R} = x + r,$$

avec r parallèle aux plans de surface; x orthogonal à ce plan.

En conséquence u_j est décomposable en série de Fourier

$$\Psi_j = \sum n_j(\mathrm{G}) \exp i(j+\mathrm{G})\mathrm{R},$$

où G, vecteur du réseau réciproque de A; i, imaginaire pur. (Nous considérons que les fonctions Ψ sont identiques à l'intérieur et à la surface du cristal).

De même, le potentiel V est périodique le long de la surface

$$\mathrm{V}(\mathrm{R}) = \sum a_{\mathrm{K}}(x) \exp(i\,\mathrm{KR}),$$

avec $\mathrm{R}=x+r$ (cf. *fig.*); K, vecteur du réseau réciproque de B dans le plan de surface; $a_{\mathrm{K}}(x)$, fonction quelconque dans la troisième dimension.

L'élément de matrice considéré a donc pour valeur

$$\mathrm{V}_{jk} = \int dx \sum_{\mathrm{G}_1, \mathrm{G}_2, \mathrm{K}} a_{\mathrm{K}}(x) \int n_j(\mathrm{G}_1)\, n_k(\mathrm{G}_2) \exp i(\mathrm{G}_1+\mathrm{G}_2+j+k+\mathrm{K})\,r\,dr.$$

Posons :

$$\mathrm{G}_1+\mathrm{G}_2+j+k = -\mathrm{G}-l,$$

puisqu'il s'agit d'un vecteur du réseau réciproque de A ajouté à un vecteur quelconque $(j+k=l)$ de l'espace réciproque.

$n_j(\mathrm{G}_1)$ et $n_k(\mathrm{G}_2)$ étant des constantes, la seconde intégrale ne sera non nulle que si

$$l+\mathrm{G}=\mathrm{K}.$$

Par conséquent, la valeur de l'intégrale complète, c'est-à-dire de l'élément de matrice, sera d'autant plus significative qu'il y aura plus de vecteurs vérifiant cette relation et appartenant aux réseaux réciproques le long des plans de surface de A et B. Mis à part la question

des différentes intégrales (sur r) subsistant dans ce calcul de l'élément matriciel (signes qui dépendent des facteurs atomiques pour chaque phase : nature des liaisons et des symétries des cristaux), l'interaction sera plus forte s'il y a accord paramétrique entre A et B; en effet, pour un vecteur l quelconque, la relation $l+G=K$ ne sera vérifiée qu'accidentellement, alors que si l est un vecteur du réseau réciproque de A, la plus grande coïncidence ($l+G=K$) est obtenue dans le cas d'une parfaite adaptation des réseaux en surface.

La question de symétrie reste cependant primordiale : il n'y aura pas interaction si Ψ_j (donc H) et V ne possèdent pas d'éléments de symétrie cohérents. Mais pour deux échantillons A et A′ de structure analogue, l'action la plus grande exercée sur le cristal B proviendra de celui qui possède avec ce dernier, le meilleur accord paramétrique à l'interface.

CONCLUSION. — Nous avons donc montré que, dans le cas des solides, le facteur de périodicité est concomitant aux facteurs électroniques et symétriques au moment où se détermine l'éventualité d'une réaction ultérieure, puisque le franchissement d'une barrière de potentiel dépend de la perturbation que subit le système dès l'instant initial. On peut donc attendre également de ce résultat une meilleure compréhension de tout phénomène physique et chimique faisant intervenir des interfaces solide-solide d'une manière statique (semi-conductivité, catalyseurs supportés, etc.) ou dynamique (réactivité chimique directe avec formation d'un nouveau composé).

(*) Séance du 30 octobre 1978.

(1) M. L. SCHLAFER et G. GLIEMANN, *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley Interscience, 1969.
(2) R. G. PEARSON, *Symmetry Rules for Chemical Reactions.*
(3) D. W. PASHLEY, *Advances in Physics*, 14, 361, 1965.
(4) J. G. EON et P. COURTINE, *J. Sol. State Chem.* (en préparation).
(5) A. VEJUX et P. COURTINE, *J. Sol. State Chem.*, 23, 33, 1978.
(6) L. LANDAU et F. LIFCHITZ, *Mécanique quantique*, M.I.R., Moscou, 1967.
(7) C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley Interscience, 1976.

Département de Génie chimique, Université de Technologie,
B. P. n° 233, 60206 *Compiègne Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la contribution des processus chimiques dans la différenciation des modes d'évolution et des lois de pression de décomposition endothermique de solides.* Note (*) de **Pierre Barret**, présentée par Paul Laffitte.

Les différents modes d'évolution observés expérimentalement lors de la thermolyse d'un hydrate sont retrouvés par le calcul comme solutions des équations de vitesse des seuls processus chimiques (diffusion, processus interfaciaux, réarrangement structural) dans plusieurs cas limites et les lois de pression correspondantes prévues (en négligeant la perturbation du transfert thermique).

The various modes of evolution observed experimentally during the thermolysis of an hydrate are found by calculation as solutions to rate equations of chemical processes alone (diffusion, interface processes, structural rearrangement) in several limiting cases and the corresponding pressure laws predicted (neglecting perturbation due to thermal transfer).

Dans les réactions de décomposition thermique de solides minéraux, les défauts habituellement créés sont des lacunes ([1]), sauf dans le cas de composés dotés d'une microstructure particulière (structure à blocs). La formation des domaines lacunaires peut être accompagnée de fissuration, fragmentation ([2]), et parfois désorganisation conduisant à un spectre plat de diffraction X. Leur réorganisation paraît se réduire à un simple réarrangement de l'édifice cristallin, caractérisé par des relations structurales avec l'édifice originel et des relations d'orientation laissant supposer un basculement local de l'édifice, par un mouvement coopératif d'atomes à courtes distances [([3]), ([4]), ([5])]. En même temps, la contraction du volume est susceptible d'entraîner un décollement des domaines transformés, limitant leur taille à la manière d'un précipité cohérent qui se sépare de la matrice ([6]). Les modèles de germination-croissance supposant tous une croissance indéfinie des germes, limitée seulement par leurs recouvrements latéraux, ne sont donc pas conformes à ces observations. C'est pourquoi il paraît plus indiqué, au point de vue cinétique, de tenter de prévoir la contribution des processus chimiques élémentaires aux lois de variation de la vitesse avec les facteurs d'action T, P, x_j, que de chercher à affiner ces modèles, en principe toujours perfectibles par simulation sur ordinateur.

Reprenons donc le problème de la thermolyse d'un hydrate MX, H_2O, sous forme d'une lame cristalline dont une seule face de cote $-y$ par rapport à l'origine prise sur la face opposée, est au contact de la vapeur d'eau. La réaction peut être décomposée en les étapes suivantes :

1° Formation de lacunes par passage de molécules d'eau sur des sites d'adsorption « a » :

$$H_2O_{H_2O}+a \leftrightarrows H_2O_a+V_{H_2O}.$$

2° Désorption de l'eau

$$H_2O_a \leftrightarrows H_2O_g.$$

3° Diffusion des lacunes, créées au voisinage immédiat de l'interface, vers l'intérieur du cristal : $V_{H_2O} \rightleftarrows V_{H_2O}$.

4° Annihilation des lacunes par réarrangement structural du domaine lacunaire (1) en phase anhydre (2) :

$$(MX, V_{H_2O})_1 \leftrightarrows (MX)_2.$$

Si les courbes d'avancement satisfont en totalité ou en partie à une équation de la forme : $u(\alpha) = \Phi[k^m(T, P, x_j \ldots) t^n]$, où $u(\alpha)$ représente un taux de conversion fictif [(7) à (10)], il est possible d'exprimer les vitesses w_i par unité d'aire d'interface :

(1) $$w_1 = \lambda k_1 (C_0 - C_1)(1-\theta) - c_0 k' \theta C_1/C_0,$$

(2) $$w_2 = c_0 [k_2 \theta - k'_2 P_{H_2O}(1-\theta)],$$

(3) $$\frac{D\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t},$$

(4) $$w_4 = \lambda k_4 C_1 - \lambda' k'_4 C_r.$$

Avec : C et C_1, concentrations en lacunes respectivement à la cote x et au voisinage immédiat de l'interface ($x = y$). C_0, nombre de sites réservés aux molécules d'eau, occupés ou non, par unité de volume du cristal primitif; c_0, concentration superficielle en sites d'adsorption; θ, taux de recouvrement; λ et λ', distances moyennes de sauts de diffusion perpendiculairement à l'interface entre les deux phases solides; C_r, nombre d'unités de construction (MX) par unité de volume de la phase anhydre réorganisée.

L'écriture des étapes I et II a déjà été précisée (11). L'étape IV représente la vitesse nette avec laquelle les unités de construction lacunaires de concentration C_1 dans la tranche d'épaisseur λ au voisinage du plan de cisaillement se transforment en unités de construction de la phase anhydre réorganisée dans la tranche contiguë d'épaisseur λ', par unité d'aire d'interface; c'est aussi la vitesse de propagation de l'interface. La variation de la concentration C_1 des lacunes par unité de temps s'écrit, à partir des équations 1, 3 et 4 :

(5) $$\frac{dC_1}{dt} = \frac{d_1 C_1}{dt} + \frac{d_3 C_1}{dt} + \frac{d_4 C_1}{dt},$$

avec

$$\frac{d_1 C_1}{dt} = w_1, \qquad -\frac{d_3 C_1}{dt} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=-y} = J_{(-y)}, \qquad -\frac{d_4 C_1}{dt} = w_4$$

Par suite

(6) $$\frac{dC_1}{dt} = w_1 - (J_{(-y)} + w_4).$$

Ce qui s'énonce : *la vitesse de variation de la concentration en lacunes au voisinage de l'interface est égale à la différence entre leur vitesse de création et la somme de leurs vitesses de diffusion vers l'intérieur du cristal et d'annihilation par réarrangement structural.* Pour l'espèce adsorbée

(7) $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d_1\theta}{dt} + \frac{d_2\theta}{dt},$$

avec

$$\frac{d_1\theta}{dt} = w_1 \quad \text{et} \quad \frac{d_2\theta}{dt} = -w_2.$$

Il en résulte que

$$\frac{d\theta}{dt} = w_1 - w_2.$$

L'établissement d'un état stationnaire suppose que

$$\frac{d\theta}{dt} \simeq 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{dC_1}{dt} \simeq 0$$

et que, par suite :

$$w_1 = w_2 = J_{(-y)} + w_4.$$

Plusieurs cas limites sont alors à considérer :

1° Réarrangement structural rapide par rapport à la diffusion : $D \ll k_4$ (et k'_4); $J_{(-y)}$ peut être négligé par rapport à w_4 de sorte que $w = w_1 = w_2 \simeq w_4$.

TABLEAU

	1°) $D \ll k_4$				2°) $D \gg k_4$
Etapes déterminantes	1 et 4	1	4	2	3
C_1	$C_1^e\left[\dfrac{c_0 k_1 (P^e - P)}{\dfrac{c_0 C_1^e P^e (k_1 + k_4)}{C_0 - C_1^e} + [k_4 K_1 \lambda C_0 + c_0 k_1] P} + 1\right]$	C_1^e	$\dfrac{C_0}{1 + \dfrac{P}{P^e}\dfrac{C_0 - C_1^e}{C_1^e}}$	C_1^e	$t > 0$ $C_1 = \dfrac{C_0}{1 + \dfrac{P}{P^e}\dfrac{C_0 - C_1^e}{C_1^e}}$
W	$\dfrac{c_0 k_1 k_4 \lambda C_1^e (P^e - P)}{\dfrac{c_0 C_1^e P^e}{C_0 - C_1^e}(k_1 + k_4) + (k_1 + K_1 \lambda C_0 + c_0 k_1) P}$	$\dfrac{c_0 k_1 C_1^e (P^e - P)}{K_1 C_0 (K_2 + P)}$	$\dfrac{k_4 \lambda C_1^e (P^e - P)}{\dfrac{C_1^e P^e}{C_0 - C_1^e} + P}$	$\dfrac{c_0 k_2 (P^e - P)}{K_2 + P^e}$	pour $x = -y$ et $\dfrac{\partial C}{\partial x} = 0$ pour $x = 0$.
$P \to P^e$	$C_1 \to C_1^e$ $W \to 0$	$C_1 \to C_1^e$ $W \to 0$	$C_1 = C_1^e$ $W \to 0$	$C_1 = C_1^e$ $W \to 0$	$\underline{t = 0}$ $C = C_1^e$ pour $-y < x < 0$
$P \to 0$	$C_1 \to C_1^e\left[\dfrac{k_1}{k_1 + k_4}\dfrac{C_0 - C_1^e}{C_1^e} + 1\right]$ $W \to \dfrac{k_1 k_4}{k_1 + k_4}\lambda (C_0 - C_1^e) = W\max$ $\dfrac{1}{W} \to \dfrac{1}{\lambda (C_0 - C_1^e)}\left(\dfrac{1}{k_1} + \dfrac{1}{k_4}\right) = \dfrac{1}{W\max}$	$C_1 = C_1^e$ $W = k_1 \lambda [C_0 - C_1^e] = W\max$.	$C_1 \to C_0$ $W \to k_4 \lambda (C_0 - C_1^e) = W\max$.	$C_1 = C_1^e$ $W \to \dfrac{c_0 k_2 P^e}{K_2 + P^e} = W\max$	$t > 0$ $C_1 = C_0$ pour $x = -y$ et $\dfrac{\partial C}{\partial x} = 0$ pour $x = 0$

Les résultats des calculs de C_1 et w en fonction de P, ainsi que les valeurs vers lesquelles elles tendent quand $P \to P^e$ (pression d'équilibre) et $P \to 0$ sont données dans le tableau en prenant les exemples dans lesquels les étapes déterminantes sont successivement (1+4), 1, 4 et 2 seules. $C_1^e = \lambda C_r / \lambda K_4$ est la concentration en lacunes au voisinage de l'interface dans le solide originel à l'équilibre sous la pression

$$P^e = \frac{K_1 K_2 \lambda C_0}{c_0} \frac{[C_0 - C_1^e]}{C_1^e},$$

K_1, K_2, K_4, constantes d'équilibre des étapes correspondantes.

On voit que la vitesse par unité d'aire est dans les trois premières colonnes une fonction homographique décroissante de la pression de vapeur d'eau et dans la quatrième, proportionnelle à l'écart $P^e - P$. Elle s'annule lorsque $P \to P^e$ et tend vers un maximum lorsque $P \to 0$. Il convient de noter que si l'étape de réarrangement structural est elle-même en quasi-équilibre (3e et 4e colonnes) $C_1 = C_1^e$ indépendamment de la valeur imposée à $P (< P^e)$. *La transformation en la phase anhydre réorganisée a donc lieu sans qu'aucun domaine lacunaire, correspondant à une sursaturation dans le solide, n'apparaisse.* Ce cas est celui où la barrière d'activation freinant le réarrangement structural est relativement faible ou négligeable.

2° Diffusion rapide par rapport au réarrangement structural : $D \gg k_4$; w_4 peut être négligé par rapport à $J_{(-y)}$ de sorte que $w = w_1 = w_2 = J_{(-y)}$. En admettant comme dans le cas 1, colonne 3, les deux premières étapes en quasi-équilibre, le problème se ramène à celui de la diffusion des lacunes en régime variable. Si l'on suppose qu'à $t = 0$, le système était à l'équilibre sous la pression P^e, les conditions initiales et aux limites s'écrivent comme il est indiqué dans la 5e colonne du tableau. La résolution de l'équation de Fick dans ces conditions est classique. *Lorsque* $t \to \infty$, $C \to C_1$ *dans toute l'épaisseur de la lame sans que n'intervienne de réarrangement structural.* Ce cas est celui où le domaine lacunaire intermédiaire s'étend à tout le volume du solide originel sans changement de structure comme cela a été observé dans la déshydratation de l'oxalate acide de baryum ([2]). On fait abstraction ici, naturellement, de la perturbation des lois de vitesse calculées en fonction de la pression par la contribution d'autres processus, comme le transfert thermique, dont le couplage à l'interface avec les processus chimiques a permis d'interpréter l'effet Smith-Topley ([12]).

(*) Séance du 27 novembre 1978.

([1]) P. Barret, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1581.
([2]) J.-C. Mutin, G. Watelle et Y. Dusausoy, *J. Solid State Chem.* (à paraître).
([3]) J.-C. Niepce et G. Watelle, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 14, 1977, p. 173.
([4]) E. Vincent, M. Figlarz et G. Amiel, *Reactivity of Solids*, Wiley Interscience, New York, 1969, p. 181.
([5]) G. Schiffmeister, H. Dexpert et P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 15, 1975, p. 301.
([6]) J.-C. Niepce, M.-T. Mesnier et D. Loüer, *J. Solid State Chem.*, 22, 1977, p. 341.
([7]) P. Barret, *Cinétique Hétérogène* [*Techniques de l'Ingénieur* (sous presse)].
([8]) J. Jack, *Reactivity of Solids*, Elsevier, 1961, p. 336.
([9]) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.
([10]) P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1277, 269, série C, 1969, p. 944 et 270, série C, 1970, p. 1917.
([11]) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 856.
([12]) G. Watelle, M. Lallemant et G. Bertrand, *L'Actualité Chimique*, 1977, p. 23.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, L.A. n° 23, *C.N.R.S.*, *Faculté des Sciences Mirande*, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

CATALYSE. — *Hydrogénation compétitive des hydrocarbures aromatiques sur catalyseur thiorésistant à base de platine en présence de composés sulfurés et azotés.* Note (*) de **Jean Cosyns, Jean-Pierre Franck** et **Jonas Marin Gil**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude de l'influence conjointe des composés sulfurés et azotés sur la variation des réactivités du benzène et du toluène dans l'hydrogénation sur catalyseur thiorésistant au platine a permis de montrer que le composé azoté, bien que sans effet ajouté seul, exaltait la sulfuration du platine et partant l'inhibition du catalyseur ainsi que la réactivité relative du toluène par rapport au benzène.

Benzene and some alkylbenzenes have been hydrogenated in a competitive way with sulphur and nitrogen components in the feed, on a sulphur-resistant platinum catalyst. The results obtained show that, whereas nitrogen components alone have no inhibiting effect on such a catalyst, they enhance platinum sulphiding and so the inhibition by hydrogen sulphide and the toluene to benzene reactivity ratio.

L'hydrogénation des aromatiques, en présence de composés sulfurés sur divers catalyseurs agissant à l'état sulfuré, a été largement étudiée [(1) à (5)]. En particulier, il a été montré que, sur nickel-tungstène sulfuré, le benzène est hydrogéné moins rapidement que les alkylbenzènes contrairement à ce qui est observé sur nickel métallique en absence de composés sulfurés. Dans un récent travail (6), nous avons étudié l'influence des composés sulfurés sur les réactivités relatives des hydrocarbures aromatiques dans l'hydrogénation sur catalyseur au platine thiorésistant. Nous avons montré que, dans ce cas, le benzène est hydrogéné moins rapidement que les alkylbenzènes, contrairement à ce qui est observé sur platine métallique en absence de soufre. Nous avons également observé que la réactivité relative du toluène par rapport au benzène augmentait lorsque l'on augmentait la teneur en composés sulfurés de la charge. Ce fait pourrait être relié au degré de sulfuration du platine dont les propriétés de chimisorption seraient modifiées; l'affinité du métal, rendu ainsi plus accepteur d'électrons, pour les aromatiques les plus basiques (donneurs d'électrons) serait plus grande pour les alkylbenzènes que pour le benzène lui-même. Compte tenu de ces observations, il était donc particulièrement intéressant d'étudier également l'influence des composés azotés, d'autant plus que ces impuretés sont généralement présentes dans de nombreuses coupes pétrolières à côté des impuretés sulfurées.

TABLEAU

Hydrogénation compétitive du système toluène-benzène en présence des composés azotés et sulfurés
($T = 300°C$; $P_T = 45$ bar; VVH = 8; $H_2/HC = 5$ mol/mol; $S + N = 1\,000.10^{-6}$)

		Conversions (p. cent mol)		Conversion
$S(10^{-6})$	$N(10^{-6})$	Toluène (T)	Benzène (B)	(B + T)
—	1 000	99,5	100	99,75
50	950	12,00	7,00	9,50
200	800	6,83	4,02	5,42
250	750	4,00	2,14	3,07
500	500	2,62	1,50	2,06
750	250	3,46	1,74	2,60
800	200	3,70	1,64	3,97
1 000	—	6,60	3,50	5,05

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Les essais sont conduits en dynamique dans un appareillage classique pour le test des catalyseurs sous pression. Les réactifs utilisés, de pureté supérieure à 99,9 p. cent en poids, sont hydrogénés en solution dans de l'heptane normal de même pureté. Du diméthyldisulfure et de la butylamine sont ajoutés en continu dans la charge en quantités variables. Ces deux composés ont été choisis en raison de leur très rapide décomposition, respectivement en H_2S et NH_3 dans les conditions de nos expériences. Les recettes liquides et gazeuses sont analysées par chromatographie.

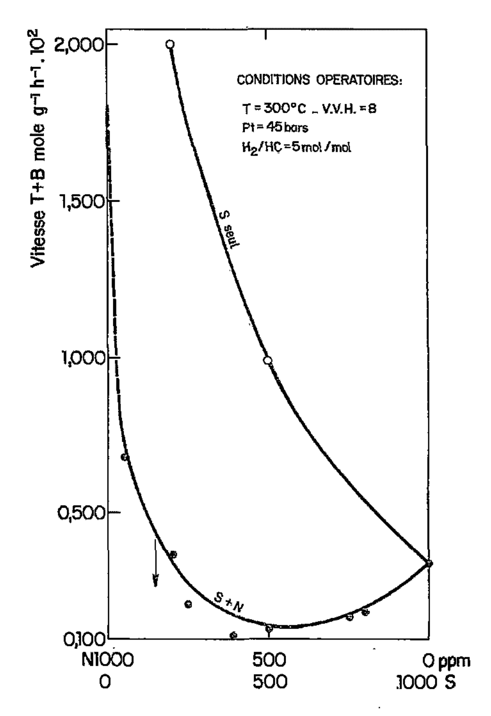


Fig. 1. — Hydrogénation du couple toluène-benzène en présence de composés sulfurés et azotés.

Le catalyseur est préparé et mis en œuvre dans le réacteur comme décrit antérieurement [6]. Il se présente sous forme d'extrudés et contient 0,6 p. cent en poids de platine et 1,5 p. cent en poids de fluor déposé sur une alumine gamma cubique.

Les mesures cinétiques sont effectuées à 300°C sous une pression totale de 45 bar avec un rapport molaire hydrogène/hydrocarbures aromatiques plus grand ou égal à 15; la vitesse spatiale est égale à 8.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — L'équation cinétique, à pression d'hydrogène constante et en présence de composés sulfurés seulement, a été déterminée [6]; elle peut s'écrire comme suit :

$$V_A = k_A \varphi_H \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_s P_s},$$

où b_A, b_s et P_A, P_s sont respectivement les coefficients d'adsorption et les pressions partielles de l'aromatique et du composé sulfuré. φ_H est une fonction de la pression partielle d'hydrogène. Dans nos conditions, le large excès d'hydrogène mis en œuvre nous conduit à considérer cette fonction φ_H comme une constante. Lorsque deux aromatiques A et B sont hydrogénés en concurrence, le rapport des réactivités entre deux hydrocarbures aromatiques, défini par la relation $R_{AB}=k_A b_A/k_B b_B$, k_i et b_i désignant respectivement les constantes de vitesse et les coefficients d'adsorption, peut s'écrire comme établi par ailleurs [6] :

$$R_{AB}=(\log N_{0A}/N_A)/(\log N_{0B}/N_B),$$

avec N_{0i} nombre initial et Ni nombre final de moles et qui traduit une relation linéaire entre $\log N_{0A}/N_A$ et $\log N_{0B}/N_B$, ce qui a été vérifié pour une série de couples d'hydrocarbures aromatiques [6].

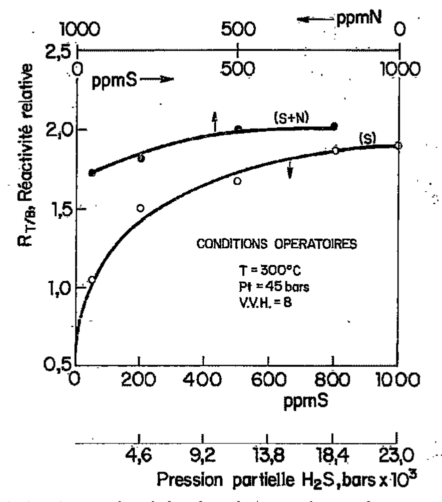


Fig. 2. — Réactivité relative du couple toluène-benzène en présence de composés sulfurés et azotés.

Nous avons étudié, dans le cas particulier du couple benzène-toluène, l'influence conjointe des composés sulfurés et des composés azotés en l'occurrence H_2S et NH_3 provenant de la décomposition rapide du diméthyldisulfure et de la butylamine. Les résultats de conversion des aromatiques, obtenus en faisant varier complémentairement le soufre et l'azote à teneur totale en impuretés constantes, sont résumés dans le tableau. Nous pouvons voir que l'ammoniac seul n'exerce aucun effet inhibiteur apparent dans nos conditions expérimentales, puisque les conversions du toluène et du benzène sont voisines de 100 p. cent. En revanche, dès que l'on remplace l'ammoniac par le H_2S, on constate une diminution extrêmement importante de la conversion des aromatiques qui passe par un minimum lorsque azote et soufre sont engagés en quantités équivalentes.

Ces résultats sont traduits dans la figure 1 sous forme de vitesse totale d'hydrogénation du mélange toluène-benzène exprimée en moles transformées par heure et par gramme de catalyseur. Nous avons également matérialisé dans cette figure la vitesse que l'on obtiendrait en supposant que seul le H_2S a un effet inhibiteur. Nous pouvons voir que lorsqu'on ajoute en mélange composé sulfuré et composé azoté, la vitesse passe par un minimum très prononcé traduisant une sorte d'effet de synergie dans l'inhibition du catalyseur. Nous avons porté

dans la figure 2 la réactivité relative du toluène par rapport au benzène (R_{TB}) calculée à partir des résultats du tableau, en fonction de la teneur en soufre du mélange. Nous y avons également rassemblé les réactivités relatives obtenues en présence d'H_2S uniquement. Nous observons que la présence conjointe de NH_3 et de H_2S provoque une nette augmentation de R_{TB}.

CONCLUSION. — Dans notre précédente publication [6], nous avions été conduits à admettre que l'échelle des réactivités observées sur notre catalyseur en présence d'H_2S était liée à la sulfuration plus ou moins poussée du platine. Nous pouvons donc admettre qu'il se forme une liaison plus ou moins forte entre l'atome de platine et l'atome de soufre. On sait que la force de cette liaison dépend du transfert d'électrons du platine vers le soufre et du caractère donneur du platine. Dans le cas où l'on ajoute des bases azotées (composés azotés, NH_3) donneuses d'électrons, leur adsorption sur le catalyseur augmente le caractère donneur du platine et renforce donc sa liaison avec le soufre. L'équilibre est donc déplacé vers la forme la plus sulfurée et il s'ensuit une inhibition plus importante et une échelle des réactivités des aromatiques caractéristique de cette dernière forme, à savoir notamment une réactivité relative nettement plus élevée du toluène par rapport au benzène.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

[1] M. LINERO et Y. JACQUIN, *Vᵉ congrès Ibéro-Américain de Catalyse*, 1976.

[2] M. LINERO, *Thèse*, Paris, 1974.

[3] S. P. AHUIA, *Thèse*, Paris, 1967.

[4] A. V. LOZOVOI et S. A. SENYAVIN, *Khim. Pererabotka Topliu* (*Chemical Processing of Fuels*), *Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Moscou, 1957, p. 180.

[5] J. P. FRANCK, J. C. MARQUOIS et M. DERRIEN, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 297.

[6] J. COSYNS, J. P. FRANCK, J. MARIN GIL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 85.

Institut français du Pétrole, B. P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex*.

CATALYSE. — *Oxydation du cyclohexène catalysée par des porphyrines de fer.* Note (*) de **Henry Ledon**, présentée par Paul Laffitte.

L'influence des groupes électroattracteurs bromo et cyano sur les propriétés catalytiques de méso-tétraphénylporphinato fer (III) substitués, a été étudiée dans le cas de la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire.

5,10,15,20-tetraphenylporphyrins substituted with electron-withdrawing groups at the periphery of the macrocycle have been prepared. The related μ-oxo bis iron (III) complexes have been used as catalysts for the oxidation of cyclohexene by molecular oxygen. The reactivity of these compounds suggests that a ferryl species is involved in the mechanism of oxidation.

L'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire en présence de porphyrines de fer conduit à un mélange de cyclohexène-2 one-1, cyclohexène-2 ol-1 et d'époxy-1.2 cyclohexane ([1], [2]). L'hydroperoxyde de cyclohexène-2 yle est vraisemblablement un intermédiaire, car sa décomposition catalysée par les porphyrines de fer conduit à un mélange dont la composition est analogue à celle observée lors des réactions d'oxydation du cyclohexène.

Cependant, le macrocycle porphyrine est rapidement détruit par action d'espèces radicalaires ou peroxydiques présentes dans la solution [2]. Or l'étude électrochimique de porphyrines de fer a montré qu'il est possible de rendre le macrocycle moins oxydable, par substitution des hydrogènes β par des groupes électroattracteurs, sans modifier de façon notable le potentiel redox Fe (III)/Fe (II) [3].

Dans ce travail, nous avons comparé la réactivité et la durée de vie, en catalyse d'oxydation du cyclohexène, de porphyrines de fer portant des substituants bromo et cyano à la périphérie du macrocycle.

Mode opératoire. — (*a*) *Préparation des catalyseurs.* — Les porphyrines utilisées ont été préparées à partir de la méso-tétra-phényl porphine selon la méthode décrite par Callot [4]. La structure de ces composés est présentée sur la figure. Les complexes ferriques μ-oxo

1 *a* R = H H_2TPP,
1 *b* R = Br $H_2TPP(Br)_4$,
1 *c* R = CN $H_2TPP(CN)_4$.

1 *a*	H_2TPP	1. $FeCl_2$/reflux DMF → 2. Chromatographie	$[FeTPP]_2O$	**2** *a*
1 *b*	$H_2TPP(Br)_4$	→	$[FeTPP(Br)_4]_2O$	**2** *b*
1 *c*	$H_2TPP(CN)_4$	→	$[FeTPP(CN)_4]_2O$	**2** *c*

2*a*, 2*b* et 2*c* ont été préparés à partir des porphyrines correspondantes, par chauffage 30 mn au reflux du diméthylformamide en présence de 10 équivalents de chlorure ferreux puis chromatographie sur alumine (basique, activité I; éluant : dichlorométhane).

(*b*) *Oxydation du cyclohexène.* — Dans un tricol de 50 cm^3, plongé dans un bain thermorégularisé à 30 ± 1°C et muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant ouvert à l'air, on verse un mélange de cyclohexène (5 cm^3), de benzène (5 cm^3) et une quantité pesée (environ 150 mg) de *n*-décane pris comme étalon interne. 10 micromoles de catalyseur sont ajoutées après avoir laissé la solution s'équilibrer pendant au moins 1 h. L'évolution de la réaction est suivie par prélèvement périodique d'échantillons qui sont analysés par chromatographie en phase vapeur (colonne « SE-30 » 10 % et « XE-60 » 10 %). La surface des pics est mesurée et la concentration des produits d'oxydation est calculée, après correction, avec un intégrateur « Autolab System I ».

Résultats et discussion. — L'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire, catalysée par les complexes 2 *a*, 2 *b* et 2 *c*, conduit à un mélange de cyclohexène-2 one-1, cyclohexène-2 ol-1 et d'époxy-1,2 cyclohexane. Dans les premiers stades de la réaction, on observe une variation linéaire, en fonction du temps, de la concentration de chacun de ces produits d'oxydation, sans période d'induction. Cependant les catalyseurs se dégradent lentement au cours de la réaction, ce qui se manifeste par une lente décoloration des solutions et une diminution du nombre de rotations. Il n'y a pas de différence significative de sélectivité entre les trois catalyseurs et les proportions cétone/alcool/époxyde dans le mélange sont respectivement de l'ordre 74-77 p. cent/20-24 p. cent et 2-3 p. cent. Par contre les réactivités exprimées en nombre de rotations sont différentes, ainsi que le montre le tableau.

Tableau

Catalyseur	Nombre de rotations ([a])	Conversion maximale ([b])
$[FeTPP]_2O$ 2 *a*	19,0	$1{,}0.10^3$
$[FeTPP(Br)_4]_2O$ 2 *b*	10,8	$1{,}4.10^3$
$[FeTPP(CN)_4]_2O$ 2 *c*	8,6	$4{,}2.10^3$

([a]) Nombre de moles de cyclohexène-2 one-1 produites par mole de 2 et par heure.

([b]) Nombre de moles de cyclohexène-2 one-1 produites par mole de 2 en laissant évoluer la réaction jusqu'à destruction complète du catalyseur. Dans le cas de 2 *c*, nous avons ajouté 10 cm^3 de cyclohexène après 150 h.

Les résultats obtenus montrent que la substitution des porphyrines par des groupes électroattracteurs permet d'obtenir des catalyseurs plus stables dans les conditions de réaction, bien que moins actifs. La différence de réactivité observée entre les trois catalyseurs $[FeTPP_2O$ 2 *a* > $[FeTPP(Br)_4]_2O$ 2 *b* > $[FeTPP(CN)_4]_2O$ 2 *c* est en désaccord avec le mécanisme proposé par Baccouche et coll. [2]. En effet, si l'oxygénation du cyclohexène procède par transfert électronique partiel de l'oléfine vers le métal et attaque de l'espèce radicalaire ainsi formée par l'oxygène moléculaire, on devrait observer un ordre inverse de réactivité, compte tenu de l'effet des substituants sur le potentiel redox Fe (III)/Fe (II) [3]. Par contre celui-ci est compatible avec un mécanisme dans lequel le métal serait oxydé au cours de l'étape déterminante de la réaction. De plus Paulson [1] a noté que l'oxydation du cyclohexène catalysée par FeTPP Cl présente une période d'induction durant laquelle le catalyseur est transformé en dimère μ-oxo 2 *a* et que celle-ci n'est pas observée dans le cas de l'emploi de 2 *a* comme catalyseur. Il semble donc que le dimère μ-oxo soit un précurseur

de l'espèce active. Or la formation de complexes de valence mixte Fe (IV) TPP-O-Fe (III) TPP par oxydation à l'air du dimère μ-oxo **2** *a* a été décrite [5] et des exemples d'oxydation radicalaires d'alcanes par des complexes ferryles Fe (IV) = O ont été signalé dans la littérature [6]. Il est donc raisonnable de penser que de telles espèces sont impliquées dans le mécanisme d'oxydation du cyclohexène par l'oxygène moléculaire, en présence de porphyrines de fer.

En conclusion, nous avons montré que l'utilisation de porphyrines de fer portant des substituants électroattracteurs à la périphérie du macrocycle, permet d'obtenir des catalyseurs plus stables pour l'oxydation du cyclohexène. Pour rendre compte de la réactivité de ces systèmes, nous proposons l'intervention d'une forme oxydée du fer, comme espèce active.

Le Dr H. Callot nous a prodigué d'utiles conseils pour la préparation des porphyrines; nous avons eu avec le Dr I. Tkatchenko de fructueuses discussions; le Centre National de la Recherche scientifique nous a apporté son soutien financier.

(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] D. R. Paulson, R. Ullman et R. B. Sloane, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1974, p. 186.

[2] M. Baccouche, J. Ernst, J. H. Fuhrhop, R. Schlozer et H. Arzoumanian, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1977, p. 821.

[3] A. Giraudeau, *Thèse,* Strasbourg, 1978.

[4] H. J. Callot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1492.

[5] R. G. Wollmann et D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 723 et références citées.

[6] J. T. Groves et M. Van Der Puy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 5290.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

SPECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'une transposition lors de la fragmentation des benzoates d'alcoyle en spectrométrie de masse par ionisation chimique.* Note (*) de **Henri E. Audier, Arielle Milliet, Christine Perret, Jean Claude Tabet** et **Pierre Varenne**, présentée par Alain Horeau.

La formation de l'ion $C_6H_5COOH_2]^+$ résultant de la fragmentation de $MH]^+$ après un transfert d'atome d'hydrogène des benzoates d'alcoyle, est une réaction relativement spécifique pour les benzoates de cyclopentyle et de cyclohexyle. Dans le cas des benzoates de méthyl-2 cyclopentyle et de méthyl-2 cyclohexyle les résultats expérimentaux observés conduisent à proposer une transposition des ions $MH]^+$.

The formation of $C_6H_5COOH_2]^+$ *ion resulting from the fragmentation of* $MH]^+$ *after a transfer of hydrogen from the alkylbenzoates is a relatively specific reaction for cyclopentyl and cyclohexyl benzoates. The experimental results for 2-methylcyclopentyl and 2-methylcyclohexyl benzoates lead us to propose a transposition of* $MH]^+$ *ions.*

La fragmentation en spectrométrie de masse par ionisation chimique des benzoates d'alcoyle a fait l'objet de plusieurs études [(1), (2), (3)].

La protonation s'effectue, pour la plus grande part, sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle [(4), (5)], mais la participation de la forme protonée sur l'atome d'oxygène « éthoxy » est probable lorsque la différence d'affinité protonique entre le benzoate étudié et le gaz protonant est suffisamment grande.

Les benzoates d'alcoyle protonés conduisent à trois ions fragments $[A]^+$, $[B]^+$ et $[C]^+$ (*fig.* 1) :

$C_6H_5-C(=O)-OR$ → $C_6H_5-C(=\overset{+}{O}H)-OR$ ($MH]^+$) → $C_6H_5-C(OH)_2^+$ ($A]^+$) + (R–H)

$MH]^+$ → $C_6H_5-C(=O)-OH$ + R^+ ($C]^+$)

$MH]^+$ → $C_6H_5-C(=O)-\overset{+}{O}H_2$ + (R–H)

$C_6H_5-C(=O)-\overset{+}{O}(H)-R$ → $C_6H_5-C\equiv O^+$ ($B]^+$) + H_2O

Fig. 1

Dans le cas des benzoates d'alcools primaires linéaires, l'ion $[A]^+$ est obtenu après le transfert d'un atome d'hydrogène de la chaîne alcoylée suivant un processus non spécifique comme le montrent les spectres des composés deutériés sur les diverses positions de la chaîne [(1), (2), (3)].

Les spectres des benzoates de cyclopentyle deutériés sur le cycle (*fig.* 2) montrent que ceux-ci ont un comportement différent. En effet si d'une part le taux d'échange de l'atome d'hydrogène protonant et l'intensité du pic $[C]^+$ restent faibles, par contre, le taux

de transfert de l'atome d'hydrogène en position 1 est très inférieur (3 %) à celui qui est observé pour les benzoates de *n*-butyle (12 %) [(2), (3)] ou de *n*-propyle (23 %) (1). De plus, le transfert des atomes d'hydrogène en position 2 et 5 est presque sélectif (90 %).

$$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\text{cyclopentyl (1,2,3,4,5)} \qquad C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\text{cyclohexyl (1,2,3,4,5,6)}$$

Fig. 2

Les résultats observés pour les benzoates de cyclohexyle sont semblables.

Les spectres des benzoates de méthyl-2 cyclopentyle diversement deutériés montrent que la substitution en position 2 induit un autre processus de rupture.

Une augmentation de l'intensité du pic $[C]^+$ est observée, ce qui suppose la formation d'un carbocation tertiaire (*fig.* 3) :

$$\underset{MH]^+}{C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle H}{O^+}}{\overset{\|}{C}}-O-\text{(méthyl-2 cyclopentyle)}} \longrightarrow C_6H_5-COOH + \underset{C]^+}{\text{(méthyl-1 cyclopentyle)}^+}$$

Fig. 3

De plus, les taux de transfert des atomes d'hydrogène des différentes positions indiquent que la fragmentation ne présente plus le même caractère de spécificité :

— le taux d'échange de l'hydrogène protonant au cours de la formation de l'ion $[A]^+$ est élevé (28 %);

— les atomes d'hydrogène en position 3 ou 4 participent à la formation de ce pic (55 %) ainsi que l'atome d'hydrogène en position 1 (30 %);

— le taux de transfert (ou d'échange) des hydrogènes en position 2 et 5 est relativement faible (35 %).

Le benzoate de méthyl-2 cyclohexyle a un comportement voisin.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer que par une isomérisation, voire une transposition de l'ion $MH]^+$ avant sa fragmentation en ion $A]^+$. Cette transposition placerait les atomes d'hydrogène en 3 dans une position telle que leur transfert sur l'atome d'oxygène « éthoxy » et leur échange avec l'hydrogène protonant deviendraient alors possibles, notamment du point de vue géométrique (*fig.* 4).

Fig. 4

Un tel intermédiaire transposé peut conduire à un ion C]$^+$ ayant la structure d'un carbocation tertiaire donc de ΔH_f^0 faible expliquant son abondance.

La transposition de l'ion MH]$^+$ ou d'une forme intermédiaire en une forme dans laquelle la fonction ester se trouve sur une position plus substituée que la forme initiale semble être un phénomène plus général.

Ainsi, alors que le taux de transfert de l'atome d'hydrogène en position 1 est de 23 % dans le spectre du benzoate de *n*-propyle (¹), il n'est que de 3 % pour le benzoate d'isopropyle : dans ce dernier cas aucune transposition ne peut conduire à un ester substitué.

De même, alors que sur le spectre du benzoate de *n*-butyle les atomes d'hydrogène en position 2 ne sont transférés qu'à 32 % pour les ions MH]$^+$ de haute énergie interne et 25 % pour les ions de plus basse énergie (métastables), le spectre du benzoate de 2-pentyle montre que ces atomes d'hydrogènes sont transférés à 70 % à haute énergie et 90 % à basse énergie.

En conclusion, les résultats expérimentaux indiquent que les benzoates d'alcoyle cyclique ou alicyclique protonés sont susceptibles de se transposer suivant un mécanisme actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 11 décembre 1978.

(¹) F. M. Benoît et A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrometry*, 13, 1978, p. 128 et références citées.
(²) H. E. Audier, A. Milliet, C. Perret, J. C. Tabet et P. Varenne, *Nouv. J. de Chim*, 1, 1977, p. 269.
(³) C. Perret, *Thèse de 3ᵉ cycle*, 1978.
(⁴) T. X. Carroll, S. R. Smith et T. D. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1974, S. 305.
(⁵) F. M. Benoît et A. G. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 3380.

Laboratoire de Synthèse organique de l'École polytechnique, 91128 *Palaiseau Cedex;*
Institut de Chimie des Substances naturelles, 91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Magnétisme monodimensionnel dans les fluorures à chaînes* $CaCrF_5$ *et* $CaFeF_5$. Note (*) de **Jean-Michel Dance, Jean-Louis Soubeyroux, Léopold Fournes** et **Alain Tressaud,** transmise par Paul Hagenmuller.

L'étude des propriétés magnétiques de $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$ illustre un comportement monodimensionnel. La température de Néel de $CaFeF_5$ a été déterminée par résonance Mössbauer ($T_N = 21$ K); aucun ordre magnétique n'a pu être décelé en revanche au-dessus de 4,2 K pour $CaCrF_5$.

Magnetic properties of $CaCrF_5$ *and* $CaFeF_5$ *show a one-dimensional behaviour. The Néel temperature of* $CaFeF_5$ ($T_N = 21$ K) *has been determined by Mössbauer spectroscopy, but no magnetic ordering is detected for* $CaCrF_5$ *down to* 4.2 K.

Les structures cristallines comportant des chaînes infinies d'octaèdres contenant un ion de transition paramagnétique sont propices à l'établissement d'un magnétisme monodimensionnel.

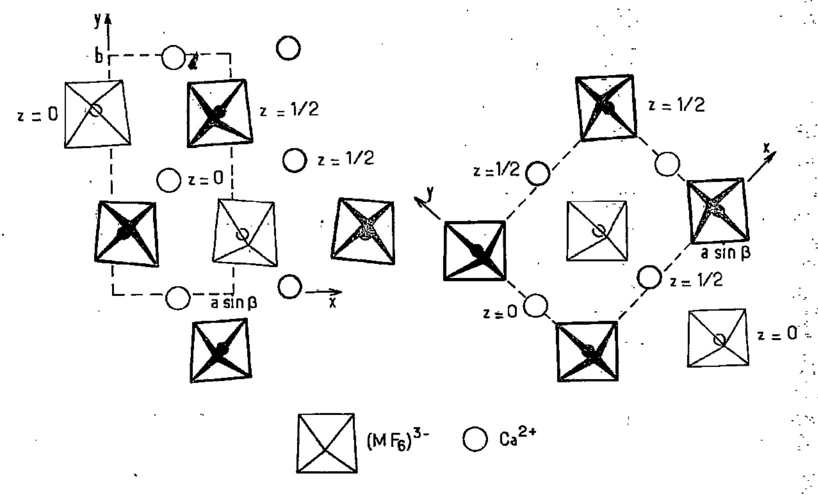


Fig. 1. — Relation entre les mailles de $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$.

Cet article s'insère dans une étude générale du comportement magnétique des fluorures de formules A_2MF_5 ou $A'MF_5$ (A, élément alcalin; A', élément alcalino-terreux; M, élément 3 *d*) [(1), (2)], dont les structures caractérisées par des chaînes infinies d'octaèdres $(MF_6)^{3-}$ ont d'ailleurs été déterminées pour la plupart au laboratoire [(3) à (5)]. Nous nous intéressons ici à $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$.

PRÉPARATION ET STRUCTURES. — $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$ sont obtenus par interaction à 700°C entre les fluorures binaires en tubes d'or scellés sous argon. La symétrie est monoclinique, le groupe spatial C 2/*c* [(4), (6)]. Les paramètres sont les suivants :

$CaCrF_5$:

$a = 9{,}005$ Å, $b = 6{,}472$ Å, $c = 7{,}533$ Å, $\beta = 115{,}85°$ (3).

$CaFeF_5$:

$a = 5{,}500$ Å, $b = 10{,}050$ Å, $c = 7{,}584$ Å, $\beta = 110{,}49°$ (4).

La figure 1 représente la projection des chaînes sur les plans *xOy*. Les octaèdres qui constituent les chaînes se placent en position *trans*. La différence entre les deux structures réside dans la position des ions Ca^{2+}. Une moitié des files de calcium est décalée de $c/2$ (*fig.* 1).

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les études magnétiques ont été effectuées sur poudre de 4,2 à 350 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant et d'une balance de type Faraday. Le comportement sous champs intenses a été étudié au S.N.C.I. du C.N.R.S. de Grenoble.

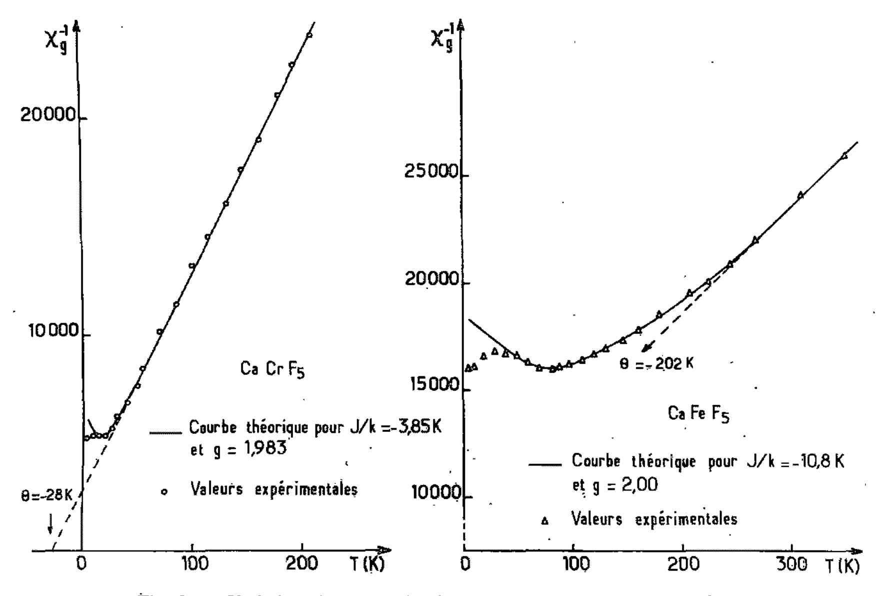


Fig. 2. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$.

La variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique montre que $CaCrF_5$ et $CaFeF_5$ suivent une loi de Curie-Weiss, au-dessus de 50 et 250 K respectivement, avec $\theta = -28$ K, C = 1,86, $p = 3{,}86\ \mu_B$ pour $CaCrF_5$ et $\theta = -202$ K, C = 4,18, $p = 5{,}78\ \mu_B$ pour $CaFeF_5$ (*fig.* 2). A plus basse température les deux courbes comportent un minimum évasé caractéristique d'un magnétisme monodimensionnel [(7) à (9)].

Le paramétrage de ces courbes à l'aide de développements en série de haute température permet de remonter à la valeur de la constante d'échange intrachaînes. Nous avons utilisé la méthode de calcul de Chi-Yuan Weng (10). Dans le cas de $CaCrF_5$ le calcul est effectué pour S = 3/2 et un facteur de Landé $g = 1{,}983$ déterminé par RPE. La figure 3 donne le spectre RPE de $CaCrF_5$ obtenu à 295 K pour un échantillon pulvérulent; la largeur pic à pic est $\Delta H_{p-p} = 410$ G. Pour $CaFeF_5$ nous avons utilisé les valeurs S = 5/2 et $g = 2{,}00$. Les intégrales d'échange J/k obtenues sont $-3{,}85$ K pour $CaCrF_5$ et $-10{,}8$ K pour $CaFeF_5$.

La valeur de J/k obtenue pour $CaCrF_5$ est comparable à celles obtenues par RPE pour des paires d'ions Cr^{3+} ou V^{2+} (configuration d^3) couplés antiferromagnétiquement : $3{,}5 < J/k < 6{,}4$ K [(11) à (13)].

La constante d'échange déterminée pour $CaFeF_5$ est du même ordre que celles d'autres fluorures à structure monodimensionnelle contenant Fe^{3+} [(1), (2), (14)].

A 1,5 K sous un champ magnétique qui peut atteindre 150 kOe l'aimantation de $CaCrF_5$ varie linéairement avec H. Il n'en est plus de même entre 2,5 et 12 K : on observe sur les courbes $\sigma = f(H)$ une cassure aux alentours de 30 kOe. Le maximum de différence de pente se situe vers 6 K. Au-delà de 12 K l'évolution redevient linéaire. Ce phénomène correspond en général à une facilité de réorientation des moments à des températures proches de T . Il rappelle la réorganisation antiferromagnétique des spins de K_2FeF_5 à 4,2 K et 37 kOe observé par Gupta et coll. ([14]). Le champ critique pour lequel les moments de $CaCrF_5$ s'aligneraient ferromagnétiquement serait de 312 kOe d'après les calculs de Smit et coll. ([15]).

Le rapport $J'/J \simeq 10^{-2}$ des constantes d'échange inter- et intrachaînes a été calculé pour $CaFeF_5$ par la méthode d'Oguchi ([16]). Bien qu'il soit légèrement plus élevé que celui des autres structures à chaînes correspondant à $S = 5/2$ [([1]), ([2])], il rend compte cependant du caractère monodimensionnel des interactions magnétiques dans $CaFeF_5$.

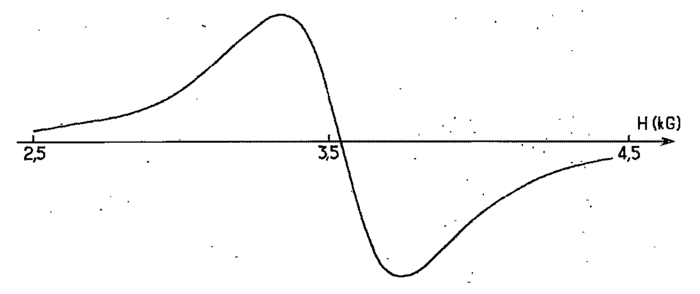


Fig. 3. — Spectre RPE de $CaCrF_5$ à 295 K ($\nu = 9{,}76$ GHz).

Étude par résonance Mössbauer. — Nous avons tenté de déterminer la température d'ordre de $CaCrF_5$ en remplaçant 5 % d'atomes de chrome par ^{57}Fe, en supposant que la température de Néel n'est que faiblement modifiée. De 293 à 4,2 K, les spectres sont constitués d'un doublet quadrupolaire paramagnétique ($\delta = 1{,}4$ mm/s). $CaCrF_5$ ne présente donc pas d'ordre magnétique au-dessus de 4,2 K.

Pour $CaFeF_5$ de 293 à 25 K on observe également un spectre constitué d'un doublet quadrupolaire ($\delta = 1{,}1$ mm/s) caractéristique d'un état paramagnétique.

Entre 25 et 21 K, le doublet quadrupolaire coexiste avec des raies très élargies caractéristiques d'interactions magnétiques hyperfines. Au-dessous de 21 K le doublet disparaît totalement et seul le sextuplet correspondant à l'ordre magnétique subsiste. Nous avons donc choisi T = 21 K comme température de Néel de $CaFeF_5$. La superposition du doublet et du sextuplet entre 25 et 21 K est due à un processus de relaxation paramagnétique lente souvent observé dans les composés monodimensionnels [([17]), ([18])]. La valeur moyenne du champ hyperfin, déduite du spectre à 4,2 K est de l'ordre de 440 kOe, elle est à rapprocher de celle observée pour K_2FeF_5 ([14]). Sa faiblesse résulte de la réduction de spin à très basse température liée à la monodimensionalité de la structure. On peut noter que le point de Néel de $CaFeF_5$ correspond sur la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ à la région où les points expérimentaux s'écartent de la courbe théorique (*fig.* 2).

M. Pauthenet, directeur du S.N.C.I., nous a aidés de ses conseils lors de l'étude sous champs intenses; nous avons eu avec MM. Ravez et von Der Mühll de nombreuses discussions structurales.

(*) Séance du 11 décembre 1978.

(1) D. HANŽEL, A. TRESSAUD, J. M. DANCE et P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.*, 22, 1977, p. 215.
(2) A. TRESSAUD, R. SABATIER, J. L. SOUBEYROUX, M. WINTENBERGER, J. M. DANCE et D. FRUCHART, *Solid State Commun.* (à paraître).
(3) D. DUMORA, R. VON DER MÜHLL et J. RAVEZ, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 561.
(4) R. VON DER MÜHLL et J. RAVEZ, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 652.
(5) J. M. DANCE et A. TRESSAUD, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 379.
(6) K. K. WU et I. D. BROWN, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 593.
(7) L. J. DE JONGH et A. R. MIEDEMA, *Adv. in Physics*, 23, (I), 1974, p. 1.
(8) J. C. BONNER et M. E. FISHER, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. 640.
(9) T. SMITH et S. A. FRIEDBERG, *Phys. Rev.*, 176, 1968, p. 660.
(10) C. Y. WENG, *Ph. D. Thesis*, Carnegie Mellon University, Pittsburg, U.S.A., 1968.
(11) S. R. P. SMITH et J. OWEN, *J. Phys. C*, 4, 1971, p. 1399.
(12) G. L. MCPHERSON et W. M. HEUNG, *Solid State Commun.*, 19, 1976, p. 53.
(13) P. D. KRASICKY, J. C. SCOTT, R. H. SILSBEE et A. L. RITTER, *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 1978, p. 991.
(14) G. P. GUPTA, D. P. E. DICKSON, C. E. JOHNSON, *J. Phys. C*, 11, 1978, p. 215.
(15) J. J. SMIT, L. J. DE JONGH, H. W. J. BLÖTE et D. DE KLERK, *Colloques internationaux C.N.R.S.*, n° 242, p. 243, Paris 1975.
(16) T. OGUCHI, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 1098.
(17) V. PETROULEAS, A. SIMOPOULOS et A. KOSTIKAS, *Phys. Rev. B*, 12, 1975, p. 4675.
(18) C. CHENG, H. WONG et N. M. REIFF, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 819.

J.-M. D., L. F. et A. T. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.*, *Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex;*

J. L. S. : *Institut Laüe-Langevin*, B.P. n° 156, Centre de Tri, 38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur quelques phases dérivées du ferrite de calcium et de lanthane $Ca_2LaFe_3O_8$*. Note (*) de **Jean-Claude Grenier** et **Michel Pouchard**, transmise par Paul Hagenmuller.

La substitution du fer par un ion diamagnétique (Ti^{4+}, Ga^{3+}) au sein du ferrite $Ca_2LaFe_3O_8$ entraîne une évolution des propriétés magnétiques qui caractérise la nature de la substitution. La variation de la température de Néel est liée à la répartition cationique du fer au sein des sites octaédriques et tétraédriques de la structure, dont le type G est confirmé.

Replacement of iron by a diamagnetic cation (Ti^{4+}, Ga^{3+}) in the $Ca_2LaFe_3O_8$ ferrite involves magnetic properties characteristic of the nature of the substitution. The variation with x of the Néel temperature can be easily explained by the iron distribution in octahedral and tetrahedral sites of the structure, whose G-type is confirmed.

Une étude antérieure du système $Ca_2Fe_2O_5$-$LaFeO_3$ avait permis de mettre en évidence un nouveau ferrite de calcium et de lanthane $Ca_2LaFe_3O_8$ [1]. Diverses mesures physiques et une étude par microscopie électronique avaient montré que sa structure était intermédiaire entre celles des composés de départ. Celle-ci pouvait être décrite comme une succession régulière suivant O*y* de deux plans d'octaèdres oxygénés de type perovskite et d'un plan formé de files parallèles de tétraèdres (*fig.* 1) [2].

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur $Ca_2LaFe_3O_8$ ainsi que la détermination des diverses constantes d'échange avaient permis de confirmer l'analogie des propriétés magnétiques avec celles du ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ [1]. Comme précédemment pour les solutions solides $Ca_2Fe_{2-x}M_xO_5$ (M=Al, Sc, Cr, Co, Ga) [3], nous avons entrepris l'étude des phases qui en dérivaient par substitution du fer et vérifié l'influence de la distribution cationique dans les deux types de sites sur les propriétés magnétiques.

Il semblait opportun de remplacer sélectivement le fer en site octaédrique ou tétraédrique et d'étudier ensuite l'évolution de la température d'ordre magnétique T_N. Nous avons choisi comme substituants les ions diamagnétiques Ti^{4+} et Ga^{3+}.

Résultats expérimentaux. — La préparation de ces phases fait appel à des techniques semblables à celles décrites antérieurement pour $Ca_2LaFe_3O_8$ [1]. Les échantillons sont en particulier retraités sous argon ($p_{O_2} \simeq 3.10^{-4}$ atm) à 1 150°C afin d'éliminer toute trace de fer tétravalent.

Solution solide $Ca_2LaFe_{3-x}Ga_xO_8$. — Le remplacement du fer trivalent par le gallium conduit dans ces conditions à un taux maximal $x=2,00$. La faible contraction du volume de la maille unitaire est conforme à ce que permettaient de prévoir les deux ions ($r_{Fe^{3+}(IV)}=0,49$ Å, $r_{Ga^{3+}(IV)}=0,47$ Å; $r_{Fe^{3+}(VI)}=0,645$ Å, $r_{Ga^{3+}(VI)}=0,62$ Å [4]).

Solution solide $Ca_{2+x}La_{1-x}Fe_{3-x}Ti_xO_8$. — Cette solution solide se place en fait dans le système $Ca_2LaFe_3O_8$-$Ca_3Fe_2TiO_8$ (cette dernière phase a été mise en évidence lors d'une étude récente du système $Ca_2Fe_2O_5$-$CaTiO_3$ [2]). Le remplacement du fer par le titane est assuré par une substitution couplée : $Fe^{3+}+La^{3+} \rightleftarrows Ti^{4+}+Ca^{2+}$. La solution solide s'étend jusqu'à $x=1$.

L'évolution des paramètres cristallins est représentée à la figure 2. Leur rapide diminution est due à la plus petite taille des ions Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}(VI)}=0,605$ Å) et Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}}=0,99$ Å) ($r_{La^{3+}}=1,14$ Å) [4].

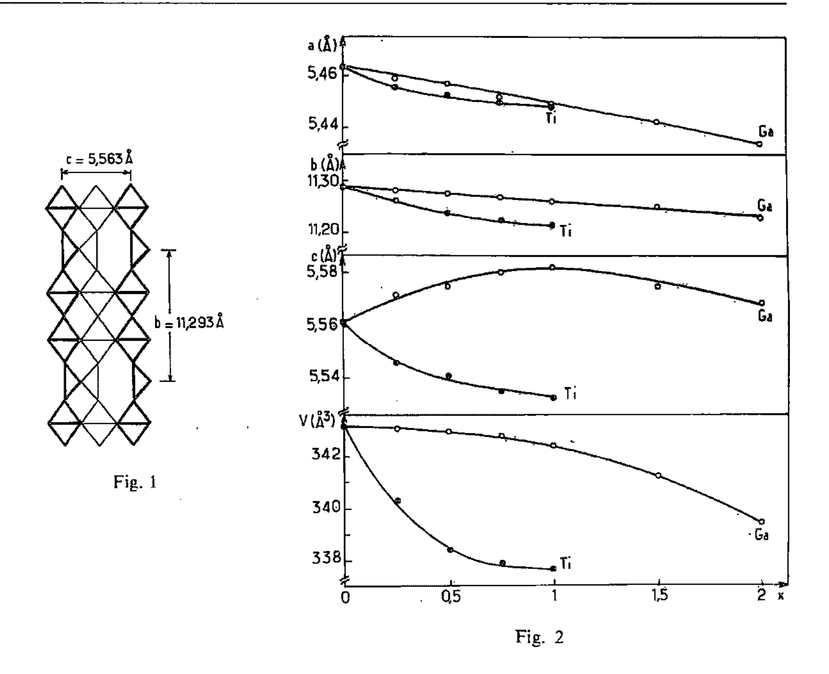


Fig. 1. — Structure idéalisée de $Ca_2LaFe_3O_8$.

Fig. 2. — Évolution avec x des paramètres cristallins des phases $Ca_2LaFe_{3-x}Ga_xO_8$ et $Ca_{2+x}La_{1-x}Fe_{3-x}Ti_xO_8$ (après recuit sous argon à 1 150°C).

Distribution cationique. — La distribution cationique dans les deux sites cristallographiques a été déterminée par résonance Mössbauer sur le noyau du ^{57}Fe. Les spectres obtenus pour $Ca_2LaFe_3O_8$, $Ca_2LaFe_2GaO_8$ et $Ca_3Fe_2TiO_8$ caractérisent un état magnétiquement ordonné; on observe la présence simultanée de deux structures hyperfines correspondant aux ions Fe^{3+} en sites octaédriques et tétraédriques (*fig.* 3). Si nous admettons, comme tel est généralement le cas, que l'aire des raies relatives à un site est proportionnelle à la concentration en atomes de fer présents, la mesure des intensités des raies permet ainsi de déterminer le taux d'occupation de chaque site. Le tableau rassemble les données numériques obtenues après affinement des spectres sur ordinateur.

TABLEAU

Paramètres Mössbauer relatifs aux phases $Ca_2LaFe_3O_8$, $Ca_2LaFe_2GaO_8$ et $Ca_3Fe_2TiO_8$.
H_O, H_T : champs hyperfins; δ_O, δ_T : déplacements chimiques.

Phase	H_O ($\pm$ 5 kOe)	H_T ($\pm$ 5 kOe)	δ_O ($\pm$ 0,01 mm/s)	δ_T ($\pm$ 0,01 mm/s)	$Fe^{3+}_{(O)}/Fe^{3+}_{(T)}$
$Ca_2LaFe_3O_8$ (298 K)......	510	426	0,37	0,21	0,98 $\pm$ 0,05
$Ca_2LaFe_2GaO_8$ (4,2 K)...	531	453	0,48	0,32	7,1 $\pm$ 0,5
$Ca_3Fe_2TiO_8$ (4,2 K)......	506	436	0,51	0,31	1,0 $\pm$ 0,1

Il apparait ainsi que pour $0 < x \leq 1$ le gallium se substitue essentiellement au fer en site tétraédrique, phénomène déjà observé pour les phases $Ca_2Fe_{2-x}Ga_xO_5$ [5]. A titre d'exemple, la répartition cationique au sein de $Ca_2LaFe_2GaO_8$ s'écrit :

$$Ca_2La\{Fe_{1,75}Ga_{0,25}\}_O (Fe_{0,25}Ga_{0,75})_TO_8.$$

En revanche, le titane se substitue au fer en site octaédrique. La répartition cationique pour $Ca_3Fe_2TiO_8$ peut se formuler : $Ca_3\{FeTi\}_O (Fe)_TO_8$.

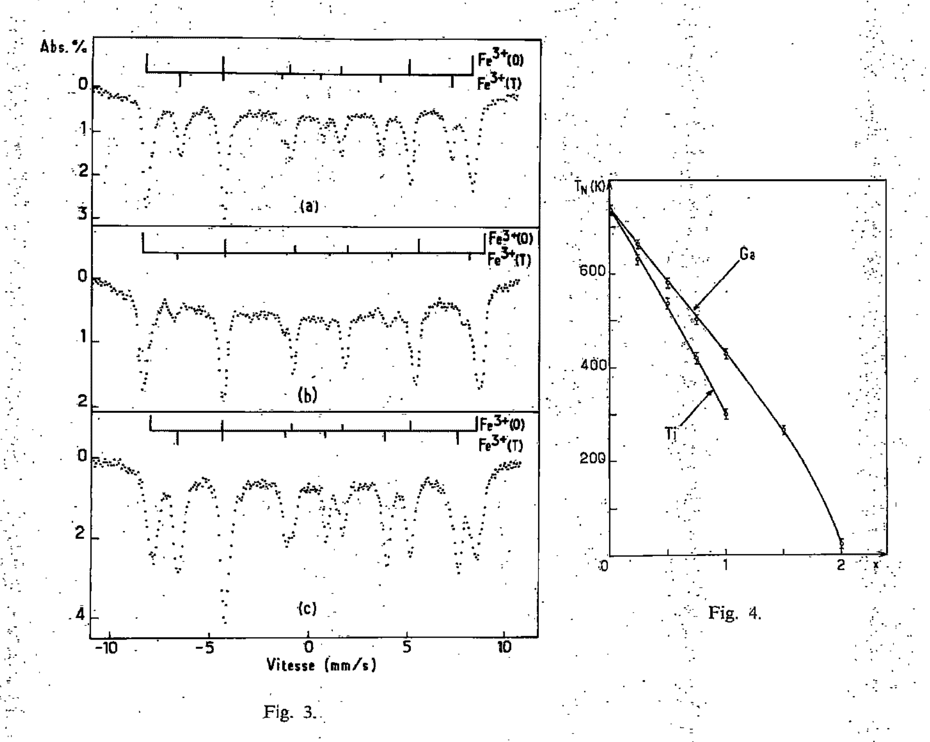


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3. — Spectres de résonance Mössbauer de :
(a) $Ca_2LaFe_3O_8$ (T = 295 K); (b) $Ca_2LaFe_2GaO_8$ (T = 4,2 K); (c) $Ca_3Fe_2TiO_8$ (T = 4,2 K).

Fig. 4. — Évolution avec x de la température de Néel des phases $Ca_2LaFe_{3-x}Ga_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) et $Ca_{2+x}La_{1-x}Fe_{3-x}Ti_xO_8$ ($0 \leq x \leq 1$).

Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le titane ne se rencontre qu'exceptionnellement en coordinence tétraédrique (seuls en effet sont connus des oxydes fortement basiques tels que Na_4TiO_4, K_4TiO_4 ou Ba_2TiO_4) ([6], [7]).

Propriétés magnétiques. — L'étude des propriétés magnétiques et plus particulièrement l'analyse thermomagnétique a été effectuée à l'aide d'une balance de type Faraday et d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner. La substitution du fer par un élément diamagnétique conserve toujours le caractère antiferromagnétique de ces phases, mais

tend à abaisser la température d'ordre magnétique. Sa variation avec le taux de substitution x pour les cations considérés est représentée à la figure 4. Elle est caractéristique de l'ion substituant.

Pour un taux de substitution x donné, il apparait nettement que le remplacement des atomes de fer en sites octaédriques tend à diminuer plus rapidement la température d'ordre magnétique. Ces résultats corroborent ceux obtenus antérieurement pour les phases dérivées de $Ca_2Fe_2O_5$ [3]. L'évolution de la température d'ordre est liée à la variation du nombre de premiers voisins magnétiques plus important pour un site octaédrique et à la valeur des intégrales d'échange évaluées antérieurement pour $Ca_2LaFe_3O_8$ ($J_{OO} = -22,7$ K: $J'_{OO} = -21,4$ K; $J_{OT} = -20$ K; $J_{TT} = -37$ K [1]).

Par ailleurs le caractère antiferromagnétique de ces phases permet de conclure comme précédemment pour les phases dérivées de $Ca_2Fe_2O_5$ que l'arrangement magnétique au sein de $Ca_2LaFe_3O_8$ reste de type G, c'est-à-dire analogue à celui rencontré pour les orthoferrites. Chaque atome de fer au sein d'un feuillet d'octaèdres ou dans un plan formé de files de tétraèdres est couplé antiferromagnétiquement avec ses proches voisins; de plus chaque plan est lui-même couplé antiferromagnétiquement aux deux plans adjacents.

M. Francis Menil a participé à l'étude par spectroscopie Mössbauer.

(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 79.

[2] J. C. Grenier, G. Schiffmacher, P. Caro, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, 20, 1977, p. 365.

[3] J. C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 721.

[4] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 928.

[5] R. W. Grant, H. Wiedersich, S. Geller, U. Gonser et G. P. Espinosa, *J. Appl. Phys.*, 38, 3, 1967, p. 1455.

[6] R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, 13, 1975, p. 275.

[7] R. W. G. Wickoff, *Crystal Structures*, 3, 1965, p. 101.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,
351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'effets stéréosélectifs par détermination des constantes de formation des complexes cuivriques mixtes associant le dérivé* N-*benzyl* L-*proline et l'histidine, la proline ou la phénylalanine.* Note (*) de **Daniel Muller, Jacqueline Jozefonvicz et Michel-Alain Petit,** présentée par Gaston Charlot.

Les constantes de formation des complexes mixtes associant l'ion cuivrique, la N-benzyl L-proline et les énantiomères de l'histidine, la proline ou la phénylalanine, ont été déterminées par titrage pH-métriques à 25°C. Des effets stéréosélectifs ont été mis en évidence dans le cas de l'histidine et de la proline. L'ensemble des résultats permet d'interpréter le comportement différent des mélanges racémiques de ces α-amino acides en chromatographie d'échange de coordinats.

Formation constants for the ternary complexes of copper (II) *with* N-*benzyl* L-*proline and enantiomers of histidine, proline or phenylalanine have been measured potentiometrically at* 25°C. *There is significant stereoselectivity in the ternary complexes with histidine and proline. These observations agree well with the results observed in ligand exchange chromatographic elutions of the racemic mixtures of these α-amino acides.*

INTRODUCTION. — Des travaux récents sur le dédoublement d'α-amino acides par chromatographie d'échange de coordinats sur des résines à base de polystyrène réticulé, modifiées par fixation de L-proline et complexées par l'ion cuivrique, ont montré que la proline, l'histidine et la phénylalanine ont des comportements différents [(1) à (4)]. La D,L-histidine et la D,L-proline sont totalement dédoublées, mais l'ordre d'élution des énantiomères est inversé. Par contre, dans les mêmes conditions, la D,L-phénylalanine n'est pas dédoublée.

Pour tenter d'interpréter ces différences, nous avons entrepris de déterminer les constantes de formation des complexes cuivriques de ces α-amino acides, de la N-benzyl L-proline, dérivé modèle des sites actifs de la résine, et enfin des complexes cuivriques mixtes associant la N-benzyl L-proline avec l'un ou l'autre des énantiomères de ces α-amino acides. Dans ce domaine, des effets stéréosélectifs ont déjà été rapportés [(5), (6)].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La N-benzyl L-proline a été préparée au laboratoire selon une technique décrite par ailleurs (7). Les constantes de formation des complexes sont déterminées par analyse des courbes de titrage pH-métrique, par la soude, de solutions aqueuses d'α-amino acides en présence d'ions cuivriques. L'ensemble de titration automatique « Tacussel Titrimax » a déjà été décrit (3). Les courbes de titrage sont effectuées sous azote, à 25°C, en présence de nitrate de sodium de concentration 0,1 mole/l comme sel de fond,

TABLEAU I

Constantes de formation (log β_{wxyz}) *des complexes binaires de formule générale* Cu_w-AA_x-$NBzLpro_y$-H_z *associant l'ion cuivrique à un α-amino acide ou à la* N-*benzyl* L-*proline.*

wxyz	N.BzLpro	*wxyz*	Phénylalanine	Histidine	Proline
0011	9,95	0101	9,15	9,18	10,69
0012	11,89	0102	10,96	15,58	12,59
		0103	–	16,76	–
1010	6,97	1100	7,62	10,37	8,99
		1101	–	14,42	–
1020	12,84	1200	14,22	18,07	16,29
		1201	–	24,17	–
101-1	– 0,26	110-1	0,51	1,60	2,81

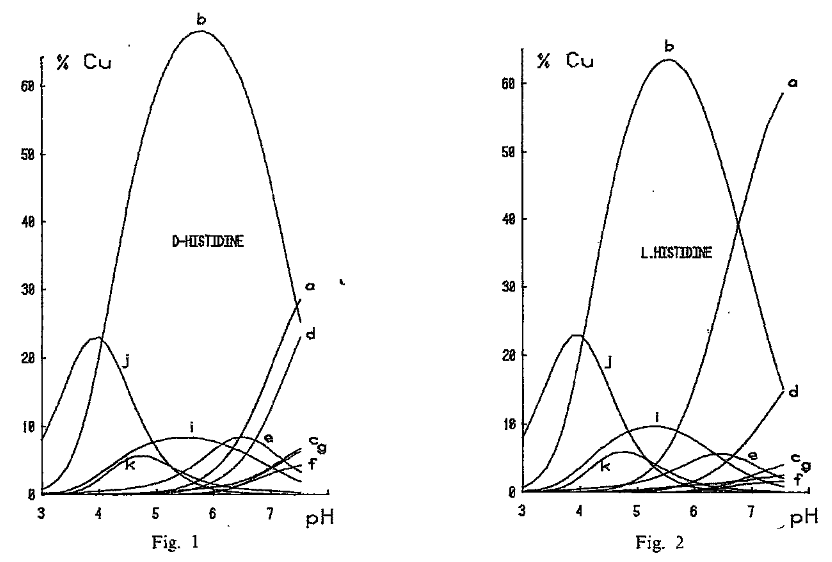


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Diagramme d'existence des complexes (*wxyz*). *a* : (1110); *b* : (1100); *c* : (1200); *d* : (110-1); *e* : (1010); *f* : (1020); *g* : (101-1); *i* : (1111); *j* : (1101); *k* : (1201). Cu = 0,055 3 mM; D-His = 0,050 0 mM; N.BzLpro 0,050 9 mM; HNO_3 = 0,099 5 mM; $NaNO_3$ = 5 mM; V = 50 ml.

Fig. 2. — Diagramme d'existence des complexes (*wxyz*). *a* : (1110); *b* : (1100); *c* : (1200); *d* : (110-1); *e* : (1010); *f* : (1020); *g* : (101-1); *i* : (1111); *j* : (1101); *k* : (1201). Cu = 0,054 1 mM; L-His = 0,050 0 mM; N.BzLpro= 0,050 9 mM; HNO_3 = 0,099 5 mM; $NaNO_3$ = 5 mM; V = 50 ml.

d'acide nitrique (0,1 mmole), d'un α-amino acide (0,1 mmole) ou d'un mélange équimolaire d'un α-amino acide (0,05 mmole) et de N-benzyl L-proline et enfin de quantités variables de nitrate de cuivre.

TABLEAU II

Constantes de formation (log β_{wxyz}) *des complexes ternaires de formule générale* Cu_w-AA_x-$NBzLpro_y$-H_z *associant l'ion cuivrique, un α-amino acide* L *ou* D *et la* N-*benzyl* L-*proline.*

	Log β_{wxyz}					
	Proline		Histidine		Phénylalanine	
wxyz	L	D	L	D	L	D
1110	15,18	15,57	16,91	16,17	14,17	14,14
1111	–	–	22,60	22,51	–	–

Les constantes de formation des différents complexes (*w*, *x*, *y*, *z*) de formule générale Cu_w-AA_x-$NBzLpro_yH_z$ où Cu désigne le cation cuivrique, AA l'isomère L ou D d'un α-amino acide, NBzLpro la N-benzyl L-proline et H le proton, s'écrivent :

$$\beta_{wxyz} = \frac{(Cu_w\text{-}AA_x\text{-}NBzLpro_yH_z)}{(Cu)^w.(AA)^x.(NBzLpro)^y.(H)^z}.$$

Les quantités avec parenthèses représentent les concentrations des espèces libres correspondantes.

Pour chaque α-amino acide L ou D, cinq courbes de titrage ont été réalisées à des taux de cuivre compris entre 0,25 et 0,95 mole/mole d'α-amino acide. Environ 150 points expérimentaux fournis par ces cinq courbes limitées à pH 7,50, sont analysés simultanément à l'aide du programme MINIQUAD ([8]) sur « IBM 168 ».

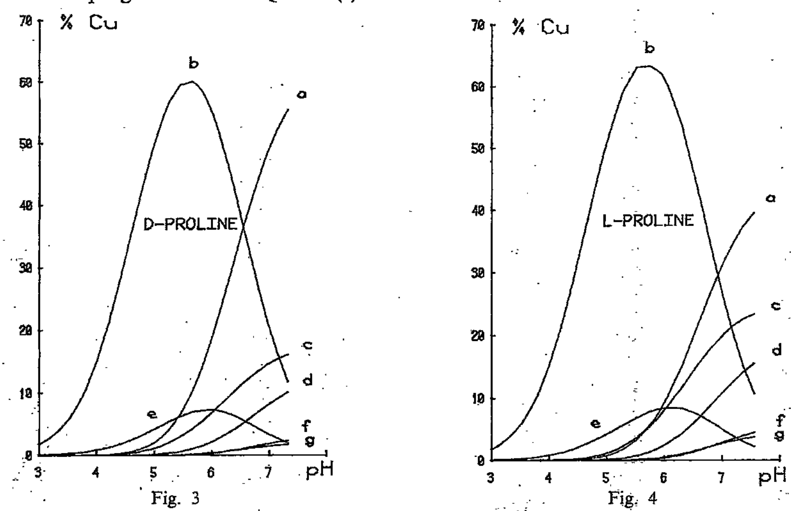


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Diagramme d'existence des complexes (*wxyz*). *a* : (1110); *b* : (1100); *c* : (1200); *d* : (110-1); *e* : (1010); *f* : (101-1); *g* : (1020). Cu = 0,038 8 mM; D-Pro = 0,050 0 mM; N.BzLpro = 0,050 9 mM; HNO_3 = 0,099 5 mM; $NaNO_3$ = 5 mM; V = 50 ml.

Fig. 4. — Diagramme d'existence des complexes (*wxyz*). *a* : (1110); *b* : (1100); *c* : (1200); *d* : (110-1); *e* : (1010); *f* : (101-1); *g* : (102-0). Cu = 0,039 2 mM; L-Pro = 0,050 4 mM; N.BzLpro = 0,050 9 mM; HNO_3 = 0.099 5 mM; $NaNO_3$ = 5 mM; V = 50 ml.

Dans le cas de la N-benzyl L-proline, une série similaire de courbes a été utilisée. Par analogie au comportement des trois α-amino acides précédents, nous avons déterminé la constante du complexe hydroxylé Cu-NBzPro-OH (β_{101-1}). Il faut cependant noter que le taux de cuivre engagé dans ce complexe dans les conditions du titrage reste faible. Pour déterminer les constantes des complexes ternaires associant l'ion cuivrique, un α-amino acide L ou D et la N-benzyl L-proline, nous avons utilisé pour chaque énantiomère d'α-amino acide un ensemble de quatre courbes à des taux de cuivre compris entre 0,35 et 0,70.

CONCLUSION. — Les résultats obtenus pour ces différentes constantes consignées dans les tableaux I et II permettent de tracer les diagrammes d'existence des divers complexes en solution en fonction du pH (*fig.* 1 à 5) et mettent en évidence la prépondérance des complexes mixtes.

L'examen des valeurs des constantes de formation de ces complexes montre qu'il n'existe pas de différence significative lors de la complexation des énantiomères de la phénylalanine. Par contre, le complexe mixte associant la N-benzyl L-proline, l'ion cuivrique et la D-proline est plus fort que celui formé avec la L-proline. Ceci permet d'expliquer que la D-proline est l'isomère le plus retenu lors de l'élution chromatographique du mélange racémique de la proline.

Dans le cas de l'histidine, les complexes mixtes protonés sont de force comparable alors que le complexe ternaire neutre de l'isomère L est plus fort que celui de l'isomère D. Ceci est en bon accord avec l'ordre d'élution des deux énantiomères de l'histidine.

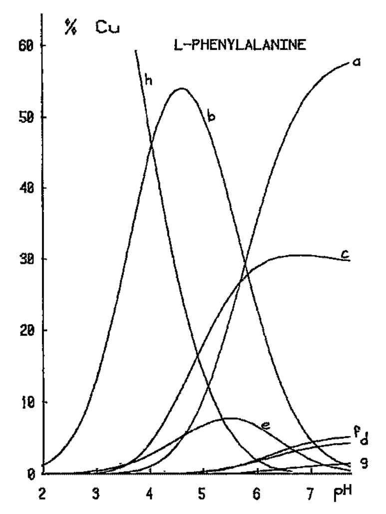


Fig. 5. — Diagramme d'existence des complexes (*wxyz*). *a* : (1110); *b* : (1100); *c* : (1200); *d* : (110-1); *e* : (1010); *f* : (1020); *g* : (101-1); *h* : (Cu). Cu = 0,243 3 mM; L-Phe = 0,304 9 mM; N.BzLpro = 0,297 8 mM; HNO_3 = 1,002 mM, $NaNO_3$ = 5 mM, V = 50 ml.

L'ensemble des résultats relatifs aux constantes de formation des complexes associant la molécule modèle N-benzyl L-proline, l'ion cuivrique et un α-amino acide, met en évidence un effet thermodynamique stéréosélectif dans le cas de la proline et de l'histidine. De tels effets peuvent donner lieu à des interactions plus ou moins fortes entre les sites actifs des résines utilisées en chromatographie d'échange de coordinats et les α-amino acides. Ceci permet d'interpréter les différences de comportement des trois α-amino acides considérés lors de leur dédoublement.

(*) Remise le 6 novembre 1978 et acceptée, après révision, le 11 décembre 1978.

(¹) J. Jozefonvicz, M. A. Petit et A. Szubarga, *J. Chromatogr.*, 147, 1978, p. 177.

(²) V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, A. V. Semichkin et T. P. Sachkova, *J. Chromatogr.*, 82, 1973, p. 359.
1973, p. 359.

(³) D. Muller, M. A. Petit, A. Szubarga et J. Jozefonvicz, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 531.

(⁴) J. Jozefonvicz, D. Muller et M. A. Petit (à paraître).

(⁵) R. V. Snyder et R. J. Angelici, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 523.

(⁶) G. Brookes et L. D. Pettit, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, p. 1978.

(⁷) N. A. Poddubnaya, M. Ya. Aleinikova et Ts. A. Egorov, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 30, 1960, p. 3560; C. A. 55, 20985 f, 1961.

(⁸) A. Sabatini, A. Vacca et P. Gans, *Talanta*, 21, 1974, p. 53.

Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, E.R.A. n° 607,
Centre Scientifique et Polytechnique, Université Paris-Nord,
avenue J.-B.-Clément, 93430 Villetaneuse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acide benzoyl-2 éthanesulfinique, acide (thénoyl-2)-2 éthanesulfinique et quelques uns de leurs dérivés.* Note (*) de **André Étienne, Jean-Claude Borè, Gérard Baills, Georges Lonchambon** et **Bernard Desmazières,** présentée par Henri Normant.

Les halogénures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthyl trialkylammonium et pyridinium sont utilisés pour préparer les benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanethiols, ainsi que les sulfures de bis (benzoyl-2 éthyle) et de bis [(thénoyl-2)-2 éthyle].

Ces produits permettent d'accéder, d'une part, aux acides benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfiniques et, d'autre part, aux bis (benzoyl-2 éthyl) et bis [(thénoyl-2)-2 éthyl] sulfoxydes et sulfones correspondants.

Halides of 2-benzoyl and 2-(2-thenoyl) ethyltrialkylammonium and pyridinium are used to obtain the 2-benzoyl and 2-(2-thenoyl) ethanethiols, as well as the bis (2-benzoyl ethyl) and bis [2-(2-thenoyl) ethyl] sulfides.

These compounds are transformed into the 2-benzoyl and 2-(2-thenoyl) ethanesulfinic acids, on the one hand, and into the bis (2-benzoyl ethyl) and bis [2-(2-thenoyl) ethyl] sulfoxydes and sulfones, on the other.

Deux publications récentes, décrivant les préparations des bis (benzoyl-2 éthyl) et bis [(thénoyl-2)-2 éthyl] sulfones comme germicides potentiels [1] et celles des acides benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfiniques [2], nous incitent à faire connaître deux préparations différentes de ces acides sulfiniques et de quelques dérivés, faisant partie d'études en cours.

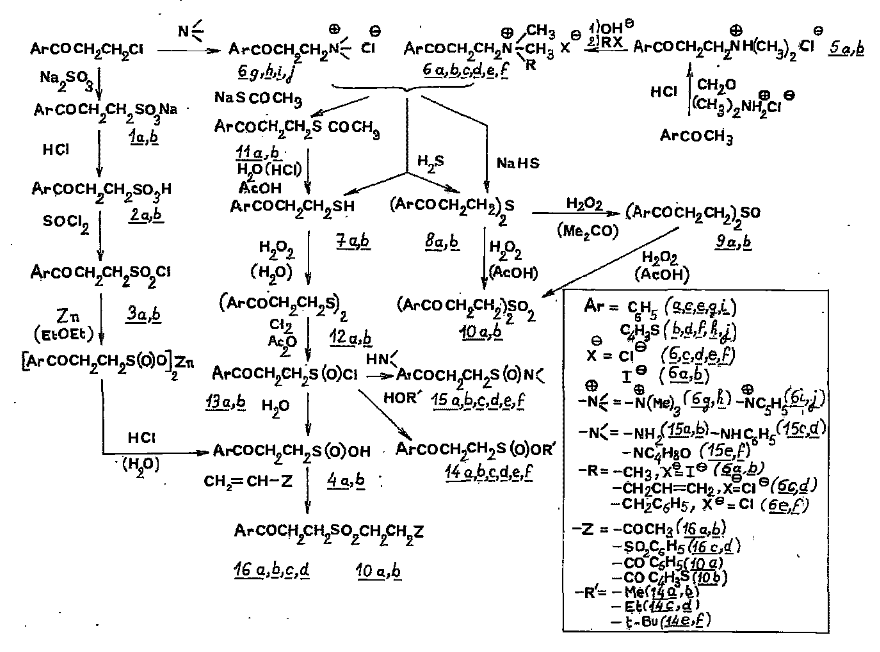
La première méthode consiste en la réduction par un métal (zinc ou magnésium) des chlorures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthanesulfonyle, procédé déjà connu pour obtenir d'autres acides sulfiniques [3]. Les différentes étapes de la synthèse de ces chlorures d'acides sont les suivantes : réaction des chloro-2 éthylphénylcétone et chloro-2 éthyl (thiényl-2) cétone avec le sulfite de sodium en solution aqueuse, à 100°, ce qui donne les benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfonates de sodium **1** *a*, **1** *b*, lesquels sont transformés en les acides benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfoniques **2** *a*, **2** *b*, par HCl gazeux. Les chlorures de ces acides sulfoniques **3** *a*, **3** *b*, (obtenus avec $SOCl_2$) donnent ensuite, avec le zinc dans l'éther, un mélange de sulfinate et de chlorure de zinc, d'où l'on extrait l'acide sulfinique par l'éther, après addition d'acide chlorhydrique. Toutefois, seul l'acide benzoyl-2 éthanesulfinique **4** *a* peut être isolé à l'état pur, l'acide (thénoyl-2)-2 éthanesulfinique **4** *b* s'obtenant avec difficultés, le chlorure **3** *b* étant trop instable.

On a alors mis au point une seconde méthode de préparation, plus générale, des dérivés sulfiniques, ayant, de plus, l'avantage d'être une voie d'accès à des thiols, sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones, possédant un groupe attracteur en position 2.

Les matières premières utilisées sont les halogénures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthyltrialkylammonium, lesquels sont obtenus de deux manières. La préparation, utilisée dans d'autres cas, est la réaction de Mannich, qui donne les chlorures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthyldiméthylammonium **5** *a*, **5** *b*, en faisant réagir l'acétophénone et l'acétyl-2 thiophène avec le paraformaldéhyde et le chlorure de diméthylammonium, dans l'éthanol chlorhydrique à 80°. L'alkylation de la base de **5** *a*, **5** *b*, par l'iodure de méthyle fournit les iodures de triméthylammonium correspondants **6** *a*, **6** *b*. Cependant, nous avons constaté qu'on peut avantageusement utiliser les chlorures d'allyle ou de benzyle, aussi réactifs que ICH_3 mais beaucoup moins coûteux, ce qui donne les chlorures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthyldiméthyl allylammonium **6** *c*, **6** *d* ou benzylammonium **6** *e*, **6** *f*.

Un autre procédé utilisé pour préparer les halogénures d'ammonium quaternaires **6** est la réaction directe, dans l'acétone, des chloro-2 éthyl phényl et thiényl-2 cétones avec la triméthylamine ou la pyridine, ce qui fournit les chlorures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthyl triméthylammonium **6** *g*, **6** *h* ou de pyridinium **6** *i*, **6** *j*.

D'autre part, on a constaté que la chloro-2 éthylphénylcétone et la chloro-2 éthyl (thiényl-2) cétone, traitées par la triméthylamine dans l'acétone aqueuse, se transforment



en des dimères cycliques de la vinylphénylcétone et de la vinylthiénylcétone : le dibenzoyl-1.2 (ou 1.3) et le di (thénoyl-2)-1.2 (ou 1.3) cyclobutane. Cette dimérisation fera l'objet d'une étude spéciale.

Les ammoniums quaternaires **6** *a* à **6** *j* sont transformés ensuite en thiols **7** *a*, **7** *b*, et en sulfures **8** *a*, **8** *b*. Ainsi, avec le sulfure d'hydrogène, en excès, on obtient, dans l'eau, un mélange des composés **7** et **8**, en proportions variables suivant les conditions opératoires, tandis que l'hydrogénosulfure de sodium donne les sulfures **8**. En revanche, nous avons constaté que l'on peut obtenir facilement les thiols **7** *a*, **7** *b* en faisant réagir le thioacétate de sodium avec les composés **6**, en présence de soude, puis en hydrolysant en milieu chlorhydrique les thioacétates **11** *a*, **11** *b* formés.

Ces produits donnent un certain nombre de réactions générales. Ainsi, les sulfures **8** *a*, **8** *b* sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène à 5 %, dans l'acétone, en les sulfoxydes **9** *a*, **9** *b*, tandis que, en milieu acétique, avec H_2O_2 à la même concentration, on obtient les sulfones **10** *a*, **10** *b*. D'autre part, les thiols **7** *a*, **7** *b* réagissent en milieu aqueux avec H_2O_2 à 15 % pour donner les disulfures **12** *a*, **12** *b*.

Ces disulfures sont ensuite utilisés pour préparer les chlorures de benzoyl-2 et de (thénoyl-2)-2 éthanesulfinyle **13** *a*, **13** *b*, par réaction avec le chlore (3 mol) en présence d'anhydride acétique (2 mol), à $-10°$.

Les chlorures de sulfinyle **13** *a*, **13** *b* sont aisément hydrolysés en acides benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfiniques **4** *a*, **4** *b*; de plus, ils subissent l'alcoolyse (méthanol, éthanol, *t*-butanol) pour donner les esters **14** *a* à **14** *f*, l'ammonolyse et l'aminolyse (aniline et morpholine) pour former les sulfinamides **15** *a* à **15** *f*.

Quelques sulfones ont été préparées en fixant les acides sulfiniques **4** *a*, **4** *b* sur des composés à double liaison activée par des groupes attracteurs; ainsi, avec la méthylvinylcétone et la phénylvinylsulfone, dans l'acétone aqueuse, on obtient respectivement les sulfones **16** *a*, **16** *b*, **16** *c* et **16** *d*, tandis que les sulfones symétriques **10** *a*, **10** *b* sont obtenues avec les phényl et (thiényl-2) vinylcétones.

Les différentes synthèses décrites paraissent constituer une voie d'accès pratique à des produits (thiols, sulfures, disulfures, sulfoxydes, sulfones et dérivés sulfiniques) pouvant avoir des applications diverses qui sont à l'étude.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — Les spectres de RMN et les analyses élémentaires sont conformes aux structures indiquées.

Acide benzoyl-2 éthanesulfonique, $C_9H_{10}O_4S$, **2** *a*, F_{inst} 99° puis 127°. *Sel de sodium*, $C_9H_9O_4SNa$, **1** *a*, F_{inst} 260° (déc). *Chlorure*, $C_9H_9O_3SCl$, **3** *a*, F_{inst} 75°.

Acide (thénoyl-2)-2 éthanesulfonique, $C_7H_8O_4S_2$, H_2O, **2** *b*, F_{inst} 86°. *Sel de sodium*, $C_7H_7O_4S_2Na$, **1** *b*, F_{inst} 260° (déc). *Chlorure*, $C_7H_7O_3S_2Cl$, **3** *b*, F_{inst} 72°.

Acide benzoyl-2 éthanesulfinique, $C_9H_{10}O_3S$, **4** *a*, F_{inst} 106°, Litt. [2], F 91°, instable à l'air. *Chlorure*, $C_9H_9O_2SCl$, **13** *a*, instable. *Esters* : *méthylique*, $C_{10}H_{12}O_3S$, **14** *a*; *éthylique*, $C_{11}H_{14}O_3S$, **14** *c*; *t-butylique*, $C_{13}H_{18}O_3S$, **14** *e*; huiles non distillables. *Amides* : *de* NH_3, $C_9H_{11}NO_2$, **15** *a*, $F_{inst} < 50°$; *de l'aniline*, $C_{15}H_{15}NO_2$, **15** *c*, F_{inst} 191°; *de la morpholine*, $C_{13}H_{17}NO_3$, **15** *e*, F_{inst} 88°.

Acide (thénoyl-2)-2 éthanesulfinique, $C_7H_8O_3S_2$, **4** *b*, F_{inst} 90°, Litt. [2], F 91°, instable à l'air. *Chlorure*, $C_7H_7O_2S_2Cl$, **13** *b*, instable. *Esters* : *méthylique* : $C_8H_{10}O_3S_2$, **14** *b*; *éthylique*, $C_9H_{12}O_3S_2$, **14** *d*; *t-butylique*, $C_{11}H_{16}O_3S_2$, **14** *f*; huiles non distillables. *Amides* : *de* NH_3, $C_7H_9NO_2S_2$, **15** *b*, $F_{inst} < 50°$; *de l'aniline*, $C_{13}H_{13}NO_2S_2$, **15** *d*, F_{inst} 168°; *de la morpholine*, $C_{11}H_{15}NO_3S_2$, **15** *f*, F_{inst} 68°.

Chlorures de benzoyl-2 éthyldiméthylammonium, $C_{11}H_{16}ONCl$, **5** *a*, F_{inst} 160°, et *de (thénoyl-2)-2 éthyldiméthylammonium*, $C_9H_{14}ONSCl$, **5** *b*, F_{inst} 200°.

Iodures de benzoyl-2 éthyltriméthylammonium, $C_{12}H_{18}ONI$, **6** *a*, F_{inst} 256°, et *de (thénoyl-2)-2 éthyltriméthylammonium*, $C_{10}H_{16}ONSI$, **6** *b*, F_{inst} 240° (déc).

Chlorures de benzoyl-2 éthyldiméthylallylammonium, $C_{14}H_{20}ONCl$, **6** *c*, F_{inst} 182°, et *de (thénoyl-2)-2 éthyldiméthylallylammonium*, $C_{12}H_{18}ONSCl$, **6** *d*, F_{inst} 176°.

Chlorures de benzoyl-2 éthyldiméthylbenzylammonium, $C_{18}H_{22}ONCl$, **6** *e*, F_{inst} 179°, et *de (thénoyl-2)-2 éthyldiméthylbenzylammonium*, $C_{16}H_{20}ONSCl$, **6** *f*, F_{inst} 170°.

Chlorures de benzoyl-2 éthyltriméthylammonium, $C_{12}H_{18}ONCl$, **6** *g*, F_{inst} 235° (déc), et *de (thénoyl-2)-2 éthyltriméthylammonium*, $C_{10}H_{16}ONSCl$, **6** *h*, F_{inst} 260° (déc).

Chlorures de benzoyl-2 éthylpyridinium, $C_{14}H_{14}ONCl$, **6** *i*, F_{inst} 198°, et *de (thénoyl-2)-2 éthylpyridinium*, $C_{12}H_{12}ONSCl$, **6** *j*, F_{inst} 112°.

Benzoyl-2 éthanethiol, $C_9H_{10}OS$, **7** *a*, F_{inst} 45°, et *de (thénoyl-2)-2 éthanethiol*, $C_7H_8OS_2$, **7** *b*, $É_2$ 156°.

Sulfures de bis (benzoyl-2 éthyle), $C_{18}H_{18}O_2S$, **8** *a*, F_{inst} 104°, et *de bis [(thénoyl-2)-2 éthyle]*, $C_{14}H_{14}O_2S_3$, **8** *b*, F_{inst} 72°.

Bis (benzoyl-2 éthyl) sulfoxyde, $C_{18}H_{18}O_3S$, **9** *a*, F_{inst} 130°, et *bis [(thénoyl-2)-2 éthyl] sulfoxyde*, $C_{14}H_{14}O_2S_3$, **9** *b*, F_{inst} 100°.

Bis (benzoyl-2 éthyl) sulfone, $C_{18}H_{18}O_4S$, **10** *a*, F_{inst} 193°, Litt. [1], F 193°, et *bis [(thénoyl-2)-2 éthyl] sulfone*, $C_{14}H_{14}O_4S_3$, **10** *b*, F_{inst} 174°, Litt [1], F 175°.

Thioacétates de benzoyl-2 éthyle, $C_{11}H_{12}O_2S$, **11** *a*, $É_2$ 178°, et *de (thénoyl-2)-2 éthyle*, $C_9H_{10}O_2S_2$, **11** *b*, $É_2$ 184°.

Disulfures de bis (benzoyl-2 éthyle), $C_{18}H_{18}O_2S_2$, **12** *a*, F_{inst} 93°, et *de bis [(thénoyl-2)-2 éthyle]*, $C_{14}H_{14}O_2S_4$, **12** *b*, F_{inst} 73°.

Acétyl-2 éthyl benzoyl-2 éthylsulfone, $C_{13}H_{16}O_4S$, **16** *a*, F_{inst} 146°, *acétyl-2 éthyl (thénoyl-2) éthylsulfone*, $C_{11}H_{14}O_4S_2$, **16** *b*, F_{inst} 152°.

Benzoyl-2 éthyl phénylsulfonyl-2 éthylsulfone, $C_{17}H_{18}O_5S_2$, **16** *c*, F_{inst} 201°, et *(thénoyl-2)-2 éthyl phénylsulfonyl-2 éthylsulfone*, $C_{15}H_{16}O_5S_3$, **16** *d*, F_{inst} 186°.

Dibenzoyl-1.2 (ou 1.3) cyclobutane, $C_{18}H_{16}O_2$, F_{inst} 55°, et *di (thénoyl-2)-1.2 (ou 1.3) cyclobutane*, $C_{14}H_{12}O_2S_2$, huile indistillable.

(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] P. MESSINGER et H. GREVE, *Synthesis*, 1977, p. 259.
[2] P. MESSINGER et H. GREVE, *Annalen*, 1977, p. 1457.
[3] HOUBEN WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, H. von Müller, Stuttgart, 9, 1955, p. 292.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,* 75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'une voie de synthèse totale en série dédoublée de C-nor D-homo nor-18 méthyl-8 β œstradiols.* Note (*) de **Daniel Bondon, Bernard Pucci** et **Yves Pietrasanta**, transmise par M. Max Mousseron.

A partir de la lactone d'énol de l'acide éthylène dioxy-1.1 méthyl-2 oxo-3 cyclopentane-2 propionique, on décrit la synthèse de l'(oxo-3′ butyl)-4 méthyl-8 dioxo-1.5 tétrahydro-5.6.7.8 indane. L'annélation de ce composé et l'isomérisation de la diénone obtenue conduisent au mélange des 2 isomères à jonction de cycles *cis* et *trans*. Par ailleurs, on peut tout d'abord créer la jonction de cycles *trans* et effectuer ensuite la cyclisation et l'aromatisation du cycle A. On prépare ainsi en série dédoublée le précurseur tricyclique **1** à jonction de cycles B/C *trans* pur de C-nor D-homo nor-18 méthyl-8 β œstradiols.

The synthesis of 4-(oxo-3′ butyl) 8-methyl 1,5-dioxo 5,6,7,8-tetrahydroindane is described starting from the enol of 1,1-dioxy 2-methyl 3-oxo 2-cyclopentane propionic acid lactone. Annelation and isomerization of the dienone lead to a mixture of two isomers with cis *and* trans *junctions. One can also first create the* trans *junction and then proceed to the cyclization and aromatization of cycle* A. *The optically pure tricyclic precursor* **1** *of C-nor homo-D 18-nor 8 β-methyl estradiols with a* trans *junction of the* B/C *cycles was thus prepared.*

La condensation du magnésien du bromo-1 éthylène dioxy-4.4 pentane sur la lactone d'énol **2** {D.C. (C_2H_5OH) $\Delta\varepsilon_{223\,\text{nm}} = +9{,}8$} permet d'accéder essentiellement au céto-alcool **3** (Rdt 60 %) (1) $(\alpha_D)_{20°C}^{C_2H_5OH} = -39 \pm 1°$ {infrarouge (CCl_4) : $\nu_{OH} = 3\,600$ et $3\,450$ cm^{-1}, $\nu_{C=O} = 1\,735$ cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) singulet (6 H) à $1{,}33.10^{-6}$, singulet (1 H) à $2{,}62.10^{-6}$, singulet (8 H) à $3{,}96.10^{-6}$; spectre de masse : $M^+ = 340$}. Le signe de l'effet Cotton à 296 nm dû au chromophore en 8 {D.C. (C_2H_5OH) $\Delta\varepsilon_{296\,\text{nm}} = -3{,}15$} est en accord avec la configuration R du carbone chiral. On note aussi la présence dans la proportion de 20 % du composé de dicondensation **4** [(2), (3)].

Le céto-alcool **3** est alors réarrangé, soit en milieu acide (4), soit en milieu basique (5), pour conduire respectivement aux cétones conjuguées bicycliques **5** (Rdt 20 %) et **6** (Rdt 70 %) {$(\alpha_D)_{20°C}^{C_2H_5OH} = 70°$; infrarouge ($CCl_4$), $\nu_{C=O}$ conjuguée : 1 665 cm^{-1}; ultraviolet (C_2H_5OH) $\lambda_{max} = 253$ nm avec $\varepsilon = 12\,830$; spectre de masse : $M^+ = 322$}.

L'interprétation des courbes de D.C. {D.C. (C_2H_5OH); $\Delta\varepsilon_{326\,\text{nm}} = -1{,}35$ et $\Delta\varepsilon_{248\,\text{nm}} = +11{,}7$} confirme à nouveau la configuration absolue R du carbone méthylé [(6), (7), (8)]. Toutefois, si le traitement en milieu acide entraîne une perte du pouvoir rotatoire avec le clivage des acétals, la voie basique n'affecte pas la chiralité du carbone méthylé.

A partir du dicétal optiquement actif **6** on peut alors envisager deux voies de synthèse.

La première nécessite le clivage des cétals en milieu acide (9), puis l'annélation du futur cycle A en milieu basique fort. On accède ainsi à la diénone **7** avec un bon rendement (70 %) {(F 52°C éther-éther de pétrole); infrarouge (CCl_4), $\nu_{C=O} = 1\,745$ cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ conjuguée $= 1\,670$ cm^{-1}; RMN (CCl_4) singulet élargi (1 H) à $5{,}98.10^{-6}$ (H éthylénique)} (10).

Cependant, les réactions d'aromatisation classiques [(11), (12)] de la diénone **7** par l'hydroxyde de palladium, dans le méthanol à ébullition, ou par le bromure d'acétyle en présence d'anhydride acétique, conduisent essentiellement et avec des rendements peu élevés au dérivé aromatique à jonction de cycles B/C *cis* {F 154°C éther-éther de pétrole; infrarouge (CCl_4) $\nu_{OH} = 3\,600$ et $3\,400$ cm^{-1}, $\nu_{C=O} = 1\,730$ cm^{-1}, RMN ($CDCl_3$) multiplet (3 H) de 6,20 à $7{,}0.10^{-6}$ (H aromatiques), singulet (3 H) à $1{,}12.10^{-3}$ (CH_3 angulaire)}.

Le deuxième procédé consiste à créer tout d'abord la jonction de cycles B/C *trans*. Pour cela, on effectue une réduction par Li/NH_3 à $-60°C$ et, après clivage des fonctions acétals en milieu acide, on obtient, avec un rendement de 90 %, un mélange de dérivés bicycliques

2

Mg, Br=RBr

Rdt = 80%

3 + 4

CH3, O, O, OH, R, OH

KOH, MeOH
Rdt = 70%

6

H+
Rdt = 98%

1) Li, NH3
2) H+ Rdt = 90%

5

tBuOK, toluène
Rdt = 70%

9

CH3ONa, CH3OH
Rdt = 85%

7

Aromatisation
Rdt = 50%

CuBr2, LiBr, CH3CN
Δ
Rdt = 75%

1

8

à jonction de cycles B/C *cis* (55 %) et *trans* (35 %). On isole par chromatographie sur colonne de silice ([13]) le composé **9**. $\{(\alpha_D)^{C_2H_5OH}_{20°C} = -128 \pm 1°C$; infrarouge ($CHCl_3$) $\nu_{C=O} = 1\,742$ et $1\,718$ cm^{-1}, RMN ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $1{,}08.10^{-6}$ et singulet (3 H) à $2{,}11.10^{-6}\}$.

La cyclisation en milieu basique du composé **9** ([14]), suivie d'une réaction d'aromatisation par le couple bromure cuivrique, bromure de lithium dans l'acétonitrile à l'ébullition ([15]), conduit au précurseur tricyclique à jonction de cycles B/C *trans* recherché avec un bon rendement (65 %) {F 210°C éther, éther de pétrole; infrarouge (CCl_4), $\nu_{C=O} = 1\,730$ cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$); multiplet (3 H) de 6,40 à 7,0 (H aromatiques), singulet (3 H) à 0,68 (CH_3 angulaire)}.

Le signe de l'effet Cotton {D.C. (C_2H_5OH) $\Delta\varepsilon_{294\,nm} = -1{,}32$} confirme à nouveau la configuration R du carbone chiral ([16]).

Notons que cette deuxième voie de synthèse peut être appliquée au composé à jonction de cycles B/C *cis* obtenu lors de la réduction dans l'ammoniac liquide du dérivé dicétalisé **6**.

La nature de la jonction de cycles B/C des précurseurs bicycliques et tricycliques a été déterminée en RMN par l'étude du déplacement chimique du méthyle angulaire lorsque les spectres sont pris successivement dans le chloroforme deutérié puis dans le benzène hexadeutérié ([17]). Dans tous les cas, les effets de solvant observés sur le méthyle angulaire sont plus importants pour les composés *trans* que pour les composés *cis* ([18]).

De plus, l'ensemble des produits a été étudié en dichroïsme circulaire. Nous avons ainsi pu préciser sans ambiguïté la configuration absolue du carbone méthylé et accéder au précurseur tricyclique **1** homologue de la série naturelle des stéroïdes ([16]).

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) R. Bucourt, Y. Pietrasanta, J.-C. Rousselou et M. Vignau, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1165.
(2) R. Bucourt et M. Vignau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 896.
(3) R. Bucourt, M. Vignau et J. Weill-Raynal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 834.
(4) A. Fuerst, W. Koch et M. R. Ushokovic, *C.A.*, 71, 1969, p. 3577.
(5) L. Velluz, G. Nomine, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Teissier et A. Pierdet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.
(6) G. Snatzke, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 413, 421 et 439.
(7) P. Crabbe, *Application de la dispersion optique rotatoire et du dichroïsme circulaire en chimie organique*, 1968, p. 435.
(8) C. Djerassi, R. Riniker et B. Riniker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6377.
(9) D. I. Ferodova, G. I. Grinenko et V. I. Maksimov, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 40, 1970, p. 660.
(10) S. Danishefsky et B. H. Migdalof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2806.
(11) Brevet Roussel-U.C.L.A.F., déposé en France sous le n° 5519 M.
(12) R. Bucourt, Y. Pietrasanta, B. Pucci, J.-C. Rousselou et M. Vignau, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 3041.
(13) Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1901.
(14) U. Eder, G. Sauer, J. Ruppert, G. Haffer et R. Wiechert. *Chem. Ber*, 108, 1975, p. 2673.
(15) D. Bondon, Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 821.
(16) M. Legrand et R. Viennet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 713.
(17) M. Fetizon, M. Golfier et J.-C. Gramain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 275.
(18) D. H. Williams et N. S. Bhacca, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2021.

École nationale supérieure de Chimie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie appliquée,
8, *rue de l'École-Normale*, 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Condensation de monoterpènes iridoïdes avec la tryptamine.*
Note (*) de **Arlette Tixidre, Janine Garnier, Yves Rolland** et **Jacques Poisson**, présentée par Maurice-Marie Janot.

La condensation, dans des conditions douces, de la tryptamine avec des monoterpènes du groupe des iridoïdes conduit à des modèles d'alcaloïdes indoliques non naturels. Ainsi le verbénaloside **2** et l'aucuboside **11** donnent respectivement les composés **5** et **13** dont les structures sont établies.

Smooth condensation of tryptamine with monoterpenes of iridoid group gives non natural indole alkaloids. This reaction is applied to verbenaloside **2** *and aucuboside* **11**, *leading respectively to compounds* **5** *and* **13**.

Il est admis que la biosynthèse des alcaloïdes indoliques débute par la condensation de la tryptamine et du sécologanoside **1**, hétéroside monoterpénique du groupe des séco-iridoïdes. Aussi nous a-t-il paru intéressant de préparer par hémisynthèse des alcaloïdes non naturels en condensant des amines biologiques aromatiques avec des hétérosides iridoïdes ou leurs génines.

La présente Note traite plus précisément des réactions de la tryptamine avec le verbénalol **3** et l'aucubigénine **12**, réalisables dans des conditions relativement douces.

Le verbénaloside **2** ([1]), hétéroside de *Verbena officinalis*, soumis à l'action de la β-glucosidase, fournit le verbénalol **3** [([2]), ([3])]. A une solution éthanolique de **3**, sous azote, sont ajoutés du chlorhydrate de tryptamine (1 équivalent) et de la triéthylamine en excès. L'acidification du mélange réactionnel par l'acide acétique, suivie d'un chauffage à 80°C, permet d'obtenir, après extraction, le composé **5** non cristallisé : $[\alpha]_{578} = -36°$ (pyridine, $c=1$); spectre de masse : $M^{+\cdot}$ à m/e 350. Le spectre ultraviolet de **5** [λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 224 (4,50), 285 (4,41), 292 (4,40)] est caractéristique de la superposition des chromophores du noyau indolique et d'un enchaînement $>N-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-COOCH_3$. L'examen des autres spectres confirme cette structure : bandes à ν (cm^{-1}) 1 745, 1 680, 1 630, 1 615 dans le spectre infrarouge (CCl_4); présence dans le spectre de masse d'un pic de base à m/e 279 qui correspond au fragment **6**, résultant de l'élimination du cycle E avec aromatisation du cycle D; une fragmentation du même type se retrouve dans le spectre du verbénaloside **2** ([4]).

La configuration absolue du carbone 19 ([5]) étant connue ([3]) dans le verbénalol **3**, il est possible de déduire celle des carbones 15, 20 et 21 en analysant les spectres de RMN de ^1H à 240 MHz ([6]). On observe ainsi trois signaux significatifs à $\delta_{CDCl_3}^{TMS}$ (10^{-6}) : 4,17 (1 H, $dJ_{H-H}=8$ Hz; H-21) 3,54 (1 H, $dJ_{H-H}=8$ Hz; H-15) et 2,30 (1 H, $tJ_{H-H}=8$ Hz; H-20). Des expériences d'irradiation effectuées sur les protons H-21 et H-15 montrent que le proton H-20 ne présente pas de couplage mesurable avec H-19.

Ces résultats et l'examen des modèles moléculaires permettent d'attribuer les configurations absolues indiquées sur la formule **5**.

La présence de l'enchaînement $-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-COOCH_3$ est également établie grâce à une réduction de **5** par le cyanoborohydrure de sodium dans l'acide acétique. On obtient ainsi deux composés amorphes dont l'un **7** est majoritaire : $[\alpha]_{578} = +58°$ ($CHCl_3$, $c=1$); spectre de masse : $M^{+\cdot}$ à m/e 354; infrarouge (CCl_4) ν (cm^{-1}) 1 730. Le spectre ultraviolet [λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 227 (4,48), 284 (3,84), 292 (3,82)] ne révèle plus que le chromophore

indolique. L'autre produit **8** [$[\alpha]_{578} = +34°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), spectre de masse $M^{+\cdot}$ à m/e 354] possède aussi un chromophore indolique simple : λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 227 (4,39), 284 (3,84), 292 (3,81).

1

2 R_1 = Glu R_2, R_3 = =O

3 R_1 = H R_2, R_3 = =O

4 R_1 = Glu R_2 = H R_3 = OH

6

5 R_1, R_2 = =O

9 R_1 = OH R_2 = H

10 R_1 = H R_2 = OH

7 R_1 = H R_2 = OH

8 R_1 = OH R_2 = H

Ces dérivés peuvent également être obtenus par réduction de **5** en deux temps. Une première réduction par le borohydrure de sodium dans le méthanol fournit deux alcools **9** et **10** épimères en 14 :

— **9** : spectre de masse : $M^{+\cdot}$ à m/e 352; F 235-237°; $[\alpha]_{578} = -51°$ ($CHCl_3$, $c = 1$); ultraviolet λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 222 (4,46), 285 (4,41), 290 (4,42); infrarouge ($CHCl_3$) ν (cm^{-1}) 1 655, 1 630.

— **10** : spectre de masse : $M^{+\cdot}$ à m/e 352; F 222-225°; $[\alpha]_{578} = +116°$ ($CHCl_3$, $c=1$); ultraviolet λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 224 (4,36), 286 (4,42), 292 (4,45); infrarouge ($CHCl_3$) ν (cm^{-1}) 1 675, 1 630, 1 605.

Traités par le cyanoborohydrure de sodium dans l'acide acétique, les deux alcools **9** et **10** fournissent chacun un seul dérivé, identifié respectivement à **8** et **7** par analyse spectrale et chromatographie sur couche mince.

La stéréochimie en 14, au niveau de la fonction alcool, a été déterminée par comparaison avec **4**, composé de configuration connue, obtenu à partir du verbénaloside ([3]). Lorsque **4** est condensé avec la tryptamine selon la même technique que celle utilisée pour obtenir **5** (*vide supra*) on isole un composé identique à **9**. L'hydroxyle en 14 est donc orienté en β dans **9** et α en **10**.

11 R = Glu

12 R = H

13

La formule **5** montre que la condensation s'est spontanément effectuée sur l'azote basique de la tryptamine et la position 2 du noyau indole, comme dans le cas des alcaloïdes indoliques, le verbénalol **3** réagissant sous sa forme ouverte dialdéhydique.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la réactivité de l'aucubigénine **12** ([7]) avec la tryptamine. La génine **12** étant particulièrement instable, il a été nécessaire de recourir à une technique de formation et de condensation *in situ* d'après R. T. Brown ([8]). L'aucuboside **11**, isolé d'*Aucuba japonica*, est mis en solution à pH 6,0 pendant 2 h avec la β-glucosidase. Du chlorhydrate de tryptamine et du cyanoborohydrure de sodium sont ensuite ajoutés et laissés en contact pendant 12 h. On obtient ainsi, après extraction, un composé relativement polaire qui est acétylé et purifié par chromatographie. La structure **13** de ce dérivé amorphe, $[\alpha]_{578} = -125°$, est déduite de ses caractéristiques spectrales : ultraviolet [λ_{max}^{EtOH} (nm) (log ε) 223 (4,48), 283 (3,73), 292 (3,74)]; infrarouge (CCl_4) ν (cm^{-1}) 3 480, 1 740; RMN de ^1H à 60 MHz; $\delta_{CDCl_3}^{TMS}$ (10^{-6}) 8,43 (1 H, sing. élargi; >NH) 7,0 (1 H, $d\,J_{H-H} = 2$ Hz devenant un singulet par échange avec D_2O; H-2) 5,8 (1 H, sing. élargi; H-3) 5,5 (1 H, *m*; H-14) 4,66 (2 H, *s*; H-18) 2,09 (3 H, *s*, $CH_3-\overset{|}{C}=O$) 2,05 (3 H, *s*; $CH_3-\overset{|}{C}=O$).

Le spectre de masse par impact électronique ne montre pas d'ion M^+ mais des pics à m/e 266 et m/e 130 correspondant respectivement aux parties pipéridinique et indolique de la molécule. Un spectre par ionisation chimique ([9]) met par contre en évidence un pic important à m/e 397 attribuable à l'ion $(M+H)^+$. Toutefois la configuration en 20 reste à déterminer.

La présence de cyanoborohydrure de sodium dans le milieu réactionnel explique, à l'encontre de la condensation sur le verbénanol, l'obtention d'une structure ouverte par blocage des énamines intermédiaires formées lors de la réaction entre la génine **12** et la tryptamine.

(*) Séance du 11 décembre 1978.

(1) Une grande partie de l'hétéroside utilisé pour ces essais nous a été fournie par M. le Professeur J. Cheymol.

(2) J. CHEYMOL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 633.

(3) G. BÜCHI et R. E. MANNING, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1049.

(4) T. W. BENTLEY, R. A. JOHNSTONE et J. GRIMSHAW, *J. Chem. Soc.* (C), 1967, p. 2234.

(5) La numérotation utilisée pour les composés indoliques décrits dans la présente Note s'inspire de celle de Le Men et Taylor actuellement en usage pour les alcaloïdes indoliques naturels. Le carbone 19 du dérivé 5 correspond donc au carbone 8 du verbénaloside 2.

(6) (*a*) P. GONORD, C. DURET, C. VIBET, J. SALSET et S. K. KAN, *Rev. Sc. Instr.*, 44, 1973, p. 1725; (*b*) M. D. SAUZADE et S. K. KAN, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 34, 1973, p. 1.

(7) J. M. BOBBITT et K. P. SEGEBARTH, *in* W. I. TAYLOR et A. R. BATTERSBY, *Cyclopentanoid Terpene Derivatives*, M. Dekker, 1969, p. 25.

(8) R. T. BROWN et J. L. LEONARD, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 1605.

(9) Ce spectre a été enregistré par le Dr B. C. Das (C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) sur un appareil « A.E.I. MS 9 » équipé d'un système d'ionisation chimique (isobutane).

Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 317,
Centre de Recherches pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud,
92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélations mixtes d'orientation moléculaire entre quelques groupes hydrophobes de composés tensio-actifs et le squalane.* Note (*) de **Pierre Maelstaf** et **Pierre Bothorel**, transmise par Adolphe Pacault.

La diffusion Rayleigh dépolarisée est utilisée pour mettre en évidence les corrélations d'orientation moléculaire entre quelques familles de chaînes aliphatiques et le squalane en solution. Les paramètres de corrélation observés sont souvent proches des paramètres d'auto-corrélation d'orientation mesurés dans les chaînes aliphatiques pures. Ces corrélations sont très faibles quand la chaîne est ramifiée et substituée à une extrémité par un cycle benzénique.

Depolarized Rayleigh scattering is used to point out molecular orientation correlations between some families of aliphatic chains and squalan, in solution. The observed correlation parameters are often near of the orientation auto-correlation one, measured in pure aliphatic chains. These correlations are very weak when the chain is branched and substituted, at one end, by a benzenic cycle.

Nous avons étudié récemment ([1]) les corrélations d'orientation moléculaire qui existent entre chaînes hydrocarbonées à l'état liquide. Nous avions choisi des familles de chaînes qui constituent la partie hydrophobe de composés tensio-actifs usuels. Lorsque ces composés sont dissous dans un mélange eau-pétrole, ils se fixent à l'interface et ces chaînes sont alors en interaction avec les hydrocarbures qui constituent le pétrole. Nous avons voulu compléter l'étude précédente sur les auto-corrélations entre chaînes « tensio-actives » par une étude des corrélations mixtes entre chaînes « tensio-actives » et hydrocarbures.

La technique utilisée est la diffusion Rayleigh dépolarisée des liquides; les modalités de son utilisation et son interprétation théorique ont été décrites précédemment [([2]) à ([4])] à plusieurs reprises.

Nous avons tout d'abord étudié deux échantillons de pétrole mis à notre disposition par l'Institut français du Pétrole. Le pétrole D, issu d'une coupe de distillation fractionnée, est un mélange d'hydrocarbures légers, riches en tri et tétradécane. Sa masse moléculaire moyenne est de 180 environ et il comprend un peu plus de composés paraffiniques (58 %) que de composés naphténiques (42 %). Le produit appelé « Bayol 50 » a une composition voisine mais un peu plus riche en produits paraffiniques (63 %); sa masse moléculaire est de 258. Ces analyses ont été faites par le laboratoire « Total ». Ces deux produits pétroliers sont utilisés dans les expériences de récupération assistée du pétrole. Les échantillons ont été soigneusement défluorescés par filtration sur charbon actif.

TABLEAU I

Composé	J_{22} (%)
« Pétrole D »	12
« Bayol 50 »	11
Squalane	5

Les intensités dépolarisées diffusées par ces deux échantillons, purs puis en solution diluée dans le cyclohexane, ont été mesurées puis utilisées pour calculer les paramètres d'auto-corrélation d'orientation binaire J_{22} dans le liquide pur (*voir* tableau I). Pour celà, chaque produit pétrolier est assimilé à un ensemble de molécules « moyennes »,

ayant un ellipsoïde de polarisabilité de symétrie de révolution. Les paramètres J_{22} obtenus sont positifs mais petits, de l'ordre de 10 %, très inférieurs à ceux d'alcanes normaux de taille équivalente [J_{22} (tétradécane) = 63 %]. Les chaînes hydrocarbonées qui constituent ces pétroles ont tendance à se placer parallèlement les unes aux autres, puisque J_{22} est positif, mais les corrélations d'orientation y sont faibles. Ce résultat ne nous surprend pas, puisque nous avons déjà vu que les ramifications de la chaîne principale réduisent considérablement ces corrélations [([5]), ([1])] et puisque nous savons, par ailleurs, que les hydrocarbures pétroliers sont fortement ramifiés.

L'étude moléculaire des corrélations d'orientation mixtes entre chaînes « tensio-actives » et hydrocarbures pétroliers ne peut être assez rigoureuse que si les deux composés ne sont pas des mélanges trop polydispersés. Ce n'est évidemment pas le cas des produits pétroliers. C'est pourquoi nous avons préféré simuler ces derniers en prenant un hydrocarbure pur : le squalane ou hexaméthyl-2.6.10.15.19.23 tétracosane. C'est une chaîne aliphatique moyennement longue et ramifiée, donc assez représentative des pétroles étudiés. D'ailleurs le paramètre d'auto-corrélation J_{22} de cet alcane est du même ordre de grandeur que ceux des deux pétroles (*voir* tableau I) et c'est évidemment là la raison essentielle de notre choix.

TABLEAU II

Alcanes normaux	J_{21} (*) (%)	Isomères de l'hexadécane	J_{21} (*) (%)	N-alkyl benzènes	J_{21} (*) (%)
C_7H_{16}	16 (16)	Méthyl-4 pentadécane	35 (49)	$C_6H_5-C_7H_{15}$	13 (6)
C_8H_{18}	18 (22)			$C_6H_5-C_8H_{17}$	15 (9)
C_9H_{20}	20 (30)	Méthyl-6 pentadécane	37 (54)	$C_6H_5-C_9H_{19}$	17 (13)
$C_{10}H_{22}$	21 (35)			$C_6H_5-C_{10}H_{21}$	19 (15)
$C_{11}H_{24}$	23 (41)	Pentyl-6 undécane	22 (11)		
$C_{12}H_{26}$	25 (49)			$C_6H_5-C_{12}H_{25}$	23 (19)
$C_{13}H_{28}$	28 (55)	Heptaméthyl-2.2.4.4.6.8.8 nonane	18 (6)		
$C_{14}H_{30}$	31 (63)				
$C_{15}H_{32}$	36 (74)			$C_6H_5-C_{15}H_{31}$	28 (25)
$C_{16}H_{34}$	44 (85)				

(*) Les valeurs des paramètres d'auto-corrélation d'orientation binaire (J_{22}) sont rappelées entre parenthèses (1).

Les paramètres de corrélation d'orientation moléculaire mixte J_{21} entre chaînes « tensio-actives » et squalane ont été déterminés en comparant les intensités dépolarisées diffusées par la solution mixte et par une solution dans un solvant isotrope, le cyclohexane ([4]). Nous voyons sur les tableaux II et III que les paramètres J_{21} mesurés sont encore positifs, reflétant une tendance des chaînes des deux types de constituants à se placer parallèlement les unes aux autres. La précision sur J_{21} ne dépasse pas souvent 20 %, car ce paramètre est calculé à partir de la différence entre deux données expérimentales numériquement proches. On constate que les valeurs de J_{21} sont assez voisines de celles des paramètres d'auto-corrélation J_{22} des chaînes « tensio-actives » pures. On n'observe de différence importante que pour les alcanes normaux longs. Il ne faut pas s'en étonner : le squalane, alcane relativement long, a des capacités de corrélation d'orientation réduites par ses nombreuses ramifications, qui doivent le situer au niveau d'un alcane normal nettement plus court.

TABLEAU III

Polypropylbenzènes	J_{21} (*) (%)	Poly-isobutènes	J_{21} (*) (%)
$n = 7$	13 (7)	M = 325; $n\ ^{1}13$	12 (15)
$n = 10$	14 (7)		
$n = 14$	14 (7)	M = 1000; $n = 37$	30 (32)
$n = 16$	14 (7)		
$n = 18$	14 (5)	M = 1350; $n = 49$	36 (36)
$n = 20$	14 (7)		
$n = 25$	14 (6)	M = 2900; $n = 105$	57 (41)

(*) Même remarque que dans le tableau II.

Les valeurs les plus petites de J_{21}, comme celles de J_{22}, sont obtenues avec les polypropylbenzènes. Ces molécules semblent donc incapables de s'ordonner entre elles ou avec d'autres molécules d'hydrocarbures. Ce désordre moléculaire pourrait subsister lorsque ces molécules se trouvent à l'interface eau - composé tensio-actif - pétrole. C'est d'ailleurs ce que semblent montrer les résultats préliminaires d'une étude théorique de thermodynamique statistique, fondée sur une méthode de Monte-Carlo (7). Comme nous l'avons suggéré dans une Note précédente (1), ce désordre moléculaire pourrait être à l'origine de tensions interfaciales très basses qu'on observe avec certains mélanges tensio-actifs comprenant, par exemple, des polypropylbenzènes sulfonates.

L'étude de ces corrélations d'orientation moléculaire, entre les diverses familles de chaînes « tensio-actives » et des produits pétroliers, pourrait aider à définir quelques caractéristiques importantes des composés tensio-actifs.

M[lle] M. Duparc a apporté aux auteurs son aide technique efficace.

Cette étude a été subventionnée en partie par la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(*) Séance du 20 novembre 1978.

(1) P. MAELSTAF et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 13.
(2) P. BOTHOREL, *J. Colloïd Sc.*, 27, 1968, p. 529.
(3) P. BOTHOREL, C. SUCH et C. CLEMENT, *J. Chim. Phys.*, 10, 1972, p. 1453.
(4) C. CLEMENT, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 747.
(5) H. QUINONES et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 133.
(6) P. TANCREDE, P. BOTHOREL, P. DE SAINT ROMAIN et D. PATTERSON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 73, 1977, p. 15.
(7) B. LEMAIRE, Communication personnelle.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine Universitaire, 33405 *Talence Cedex.*

CATALYSE. — *Variations de la vitesse intrinsèque d'hydrogénolyse de l'éthane avec la taille des grains métalliques des catalyseurs Pt/SiO_2*. Note (*) de **Roger Dutartre** et **Guy-Antonin Martin**, présentée par Paul Laffitte.

L'activité par unité d'aire métallique accessible à l'hydrogène décroît de plus de trois puissances de dix, quand le diamètre moyen des grains métalliques des catalyseurs Pt/SiO_2 croît par frittage thermique sous hydrogène de 1,7 à 10,5 nm. Nous interprétons ce phénomène par l'apparition à la surface des grains de plans (111), plus faiblement hydrogénolysants.

C_2H_6 hydrogenolysis is studied over Pt/SiO_2 catalysts with metallic particle sizes spanning in the 1.7-10.5 *nm range as deduced from H_2 chemisorption. The particle size is varied by sintering in H_2 at varying temperatures up to* 1 100 *K. It is observed that the intrinsic rate (per unit area) decreases with increasing particle size by more than* 3 *orders of magnitude. Similar behaviors were already reported for Ni/SiO_2-Al_2O_3, Ni/SiO_2 and Pt/Al_2O_3 catalysts. It is assumed that* (111) *surface planes are formed on metallic particles and that* (111) *faces are less active in hydrogenolysis.*

La sensibilité de la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane à la structure superficielle des métaux est un phénomène apparemment complexe : les variations de l'activité intrinsèque (par unité d'aire métallique accessible à l'hydrogène) avec la dispersion du métal semblent dépendre de la méthode utilisée pour faire varier la taille moyenne des grains de métal ([1], [2]). Toutefois, si l'on fait croître celle-ci en augmentant la température de réduction, on observe généralement une décroissance de l'activité intrinsèque. Carter et coll. [3] ont ainsi observé que l'activité des catalyseurs Ni/SiO_2-Al_2O_3 est divisée par un facteur 20 lorsque la température de réduction croît de 740 à 970 K. Des résultats similaires ont été obtenus au laboratoire sur Ni/SiO_2 lorsque la taille des grains est supérieure à 5 nm [2]. Nous avons attribué cette décroissance à la formation de plans de surface (111), thermodynamiquement plus stables et que nous avons supposé en outre catalytiquement moins actifs. Barbier et coll. [1] ont également observé une décroissance de l'activité en augmentant la température de réduction des catalyseurs Pt/Al_2O_3; toutefois, le rapport des activités extrêmes n'est que de trois. Il nous a semblé intéressant d'étendre ce type d'étude à d'autres catalyseurs à base de platine, supportés, non pas sur alumine, mais sur silice, et dans cette Note nous rapportons les résultats préliminaires qui ont été obtenus.

Le catalyseur a été fourni par la Société « Johnson Matthey ». Il contient 6,3 p. cent en poids de platine. Il a été préréduit à 770 K environ puis remis à l'air. Une étude détaillée de sa morphologie est en cours dans divers laboratoires européens et sera publiée ultérieurement.

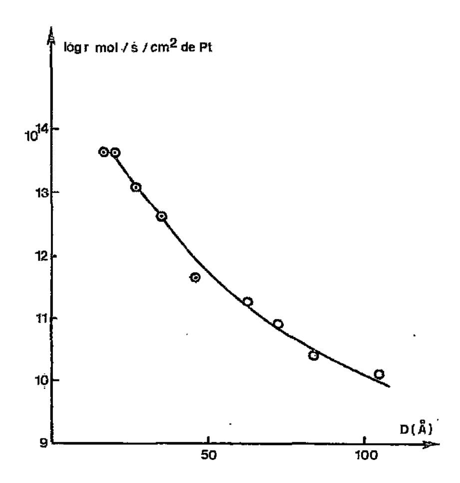
TABLEAU

Température de réactivation (K)	V_{H_2} (ml TPN/g Pt)	V_{O_2} (ml TPN/g Pt)	D_{H_2} (nm)	D_{O_2} (nm)
553	44,4	28,5	1,7	2,7
679	38,8	27	2,0	2,8
753	27,3	—	2,8	—
773	30,9	26	2,5	3,0
968	17,1	16	4,5	4,8
1 103	4,5	2,2	17,0	36,0

La réactivation et le frittage sont effectués à diverses températures pendant 15 h dans un courant d'hydrogène purifié sur zéolithes de 5 l/h. Après traitement, le catalyseur est dégazé sous 10^{-6} Torr à 700 K pendant 1 h, et les quantités d'hydrogène et d'oxygène chimisorbées

sont mesurées par volumétrie. Dans le tableau, nous avons fait figurer les volumes d'oxygène adsorbés à 300 K sous 10 Torr et le volume d'hydrogène qui reste fixé par le catalyseur après un traitement standard [4] : adsorption sous 200 Torr à 300 K et pompage pendant 30 mn sous 10^{-6} à la même température.

Le diamètre moyen des grains est calculé en admettant que les stoechiométries de surface, H/Pt et O/Pt dans les conditions utilisées, sont égales à l'unité, que l'aire d'un atome métallique de surface est égale à 0,067 nm^2 [moyenne des aires sur les plans (111) et (100)], et que les grains ont une forme sphérique. Les diamètres D_{O_2} estimés d'après le volume d'oxygène chimisorbé sont plus élevés que ceux D_{H_2} déduits de la quantité d'hydrogène adsorbée. Le



diamètre moyen de l'échantillon non réactivé calculé par microscopie électronique est de 1,85 nm, valeur proche du diamètre D_{H_2} des échantillons réactivés aux températures les plus basses. Dans ce qui suit nous utilisons les valeurs de D_{H_2}.

La vitesse de réaction est mesurée à 673 K dans un réacteur dynamique différentiel à lit fixe [2]. Le mélange gazeux est constitué de 220 Torr d'hydrogène, 6,3 Torr d'éthane et 525 Torr d'hélium, et a un débit total de 120 ml/mn. Dans ces conditions, nous n'avons pas observé de vieillissement du catalyseur. Les ordres partiels par rapport à la pression des réactifs, ainsi que l'énergie apparente d'activation ont été déterminés au voisinage des conditions standards. Ils sont en première approximation indépendants de la température de réactivation ($n_{C_2H_6}=1,0$; $n_{H_2}=-2,3$; $E_a=53$ kcal/mole).

Les variations de la vitesse intrinsèque avec le diamètre moyen des grains de platine sont représentées sur la figure. Lorsque la taille moyenne croît de 1,7 à 10,5 nm, l'activité est divisée par un facteur 4 500. La décroissance est nettement plus importante que celle observée sur Pt/Al_2O_3 [1].

Il semble peu probable que l'on puisse intégralement rendre compte de nos résultats par une diminution de l'accessibilité de la surface métallique (par ailleurs accessible à O_2) aux molécules d'éthane. La baisse d'activité observée reflète plus vraisemblablement une modification de la structure superficielle du platine par suite des effets conjugués de la croissance des grains et de l'élévation de la température. Comme dans le cas des catalyseurs Ni/SiO_2, nous pouvons admettre qu'il y a apparition de plans (111) à la surface des grains et que ces

plans ont une faible activité hydrogénolysante. Cette dernière hypothèse est en bon accord avec les résultats de Somorjai [5] sur des monocristaux de Pt.

(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] J. BARBIER, A. MORALES et R. MAUREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 1-31.
[2] G. A. MARTIN et J. A. DALMON, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 127.
[3] J. L. CARTER, J. A. CUSUMANO et J. H. SINFELT, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2257.
[4] Y. BARBEAUX, B. ROGER, J. P. BEAUFILS et J. E. GERMAIN, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.
[5] G. A. SOMORJAI, *Advances in Catalysis*, 26, 1977, p. 1.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, boulevard du 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électrochimiques de composés organiques insolubles ou peu solubles en milieu aqueux. Électrodes de duroquinone.* Note (*) de **Abdourahim N'Diaye, Roger Vallot, Liang Tsé Yu,** présentée par Gaston Charlot.

Des électrodes poreuses, constituées par un mélange pulvérulent de graphite et de duroquinone en très faible proportion (0,1 %) permettent l'étude électrochimique quantitative de celle-ci dans l'eau.

Dans ces conditions, la réaction d'oxydo-réduction concerne uniquement les molécules adsorbées à la surface du graphite, le potentiel normal apparent est alors égal à 0,420 V/ENH à pH 0,3 et varie de 59 mV par unité de pH. L'analyse numérique des voltampérogrammes obtenus est possible si, d'une part, il est tenu compte de la résistance des électrodes et de sa capacité différentielle et, d'autre part, s'il est admis un schéma réactionnel qui fait intervenir une étape semi-quinonique.

Dans ces conditions, on trouve une constante de dismutation de la forme semi-quinonique, égale à 0,34 ± 0,06, à 25°C pour les pH inférieurs à 8.

The electrochemical behaviour of duroquinone, a very slighty soluble quinone in aqueous media can be evidenced by means of the carbon paste electrode.

Only at low concentrations in duroquinone (< 0.5 mg/g of graphite) is it possible to obtain stable and reproducible voltammograms, corresponding to the oxidation and the reduction of duroquinone adsorbed on graphite. Numerical analysis of these voltammograms is possible if, (a) differential capacitance and electrical resistance of electrode are taken into account; (b) semi-quinone step is involved in oxido-reduction mechanism. Disproportionation constant of semi-quinone is evaluated; its computed value is equal to 0.34 ± 0.06 *at* 25°C *from pH* 0.3 *to pH* 8.

Nous avons montré, dans de précédentes Notes, que le comportement électrochimique des composés organiques insolubles ou peu solubles pouvaient être mises en évidence au moyen d'électrodes constituées à partir de mélanges de graphite et du composé à étudier ([1], [2]).

Nous avons engagé une étude sur la duroquinone, bien que celle-ci ait été l'objet de travaux relativement nombreux de la part de plusieurs équipes ([3], [4], [5]). En effet, les résultats des études exploratoires obtenus au laboratoire ont montré que seuls les voltampérogrammes relevés sur des électrodes à faible teneur (0,1 %) pouvaient être analysés par voie mathématique. Or, dans les divers travaux publiés, les auteurs se limitent à l'étude d'électrodes contenant des concentrations pondérales élevées, de composés actifs (10 %) puisque le but visé était leur utilisation en tant qu'électrode d'accumulateur. La présente Note sera donc consacrée à l'essentiel des résultats obtenus au cours de notre étude ainsi qu'à l'analyse théorique de ceux-ci.

Nous avons utilisé la même technique expérimentale décrite par ailleurs [1]. La courbe E de la figure 1 illustre l'allure générale des voltampérogrammes relevés pour toutes les concentrations de matière active inférieures à 0,4-0,5 mg de duroquinone par gramme de graphite; après une immersion préalable de 1 à 2 h dans l'électrolyte, la surface des pics correspond à une quantité d'électricité échangée qui tend vers 2 éq/mole de duroquinone pour les concentrations les plus faibles. Lorsque les mélanges contiennent plus de 0,5 mg/g de graphite, on constate l'apparition de pics supplémentaires; ceux-ci sont d'autant plus prédominants par rapport au couple de pics initiaux (A) que le pourcentage pondéral de duroquinone est élevé. Leur nombre est lié à l'homogénéité des mélanges; les mélanges les plus homogènes présentent initialement au moins deux couples de pics, lorsque la concentration est comprise entre 0,5 et 0,8 mg/g et trois pics pour les concentrations supérieures. La figure 2 concerne le cas d'un mélange contenant 2,5 mg/g. Pour les concentrations très élevées, les pics multiples se confondent progressivement au cours du temps en un seul pic. La durée de cette évolution peut atteindre plusieurs jours. La surface des pics augmente initialement, au cours du temps passe par un maximum pouvant atteindre 0,5 à 0,9 éq/mole de duroquinone et décroît très lentement durant plusieurs jours, si l'électrode est maintenue à l'état oxydé.

Dans le cas où elle se trouve à l'état réduit, la disparition des pics supplémentaires est plus rapide, de l'ordre de 24 à 48 h.

Dans tous les cas, seul subsiste un couple de pics identique à celui observé pour les concentrations de 0,4 à 0,5 mg/g de graphite. L'amplitude de l'évolution dépend de la concentration pondérale ainsi que de l'homogénéité du mélange. Dans certaines conditions, le rapport de la surface initiale des pics à la surface maximale peut atteindre la valeur 0,2. Ce comportement est à attribuer au fait que la forme réduite est plus soluble que la forme oxydée et qu'elle

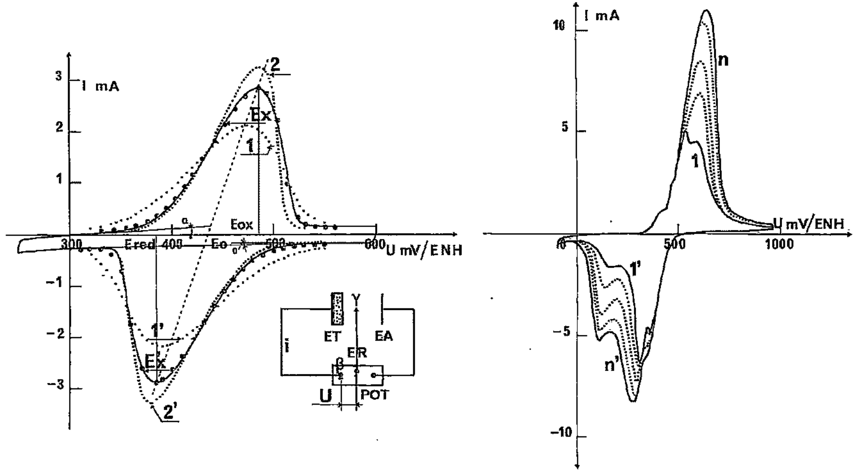


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Simulation de voltampérogramme relevé sur électrode de duroquinone à faible teneur (95 µ/g). Courbes Ex, Ex' (———) courbes expérimentales; courbes 1, 1' (. . . .); courbes 2, 2' (. . . .); courbes 3, 3' (● ● ●); courbes simulées. Les paramètres expérimentaux sont indiqués dans le tableau I.

Fig. 2. — Voltampérogrammes relevés sur électrode à forte teneur en duroquinone (25 mg/g) à 2 mV/s. Courbes 1', 1 (———) courbes relevées après une immersion préalable de 16 h au cours du premier cycle de balayage; courbes n', n (———) courbes relevées après 48 h de balayage. Les autres courbes ont été relevées à des époques intermédiaires.

Légende de l'encart. — POT, potentiostat; ET, électrode de travail; EA, électrode auxiliaire; ER, électrode de référence.

diffuse hors du mélange. Le premier couple de pics concerne en fait les molécules de duroquinone adsorbées à la surface des grains de graphite. En effet, nous observons un couple de pics situé au même potentiel que celui relevé sur une électrode de graphite pulvérulent compacté, préalablement immergé dans une solution de duroquinone de titre connu. Seul ce couple est reproductible. Le potentiel caractéristique E_0 peut être défini par la rélation classique

$$E_0 = \frac{1}{2}(E_{0x} + E_{red}).$$

Jusqu'à pH 10, le potentiel E_0 diminue de 0,059 V par unité de pH. Au-delà de ce pH, on observe la disparition des pics due à l'accroissement de solubilité de la duroquinone. Dans ces conditions, la technique utilisée ne convient plus.

TABLEAU

Valeur des paramètres expérimentaux utilisés pour la simulation du voltampérogramme Ex et Ex' de la figure 1.
CV_0 est mesuré aux potentiels; 320 mV/ENH en oxydation; 550 mV/ENH en réduction. Les vitesses de balayage sont considérées comme négatives en réduction. (Mesures effectuées à 25°C à pH 0,3.)

	Paramètres						
Courbes	CV_0 (mA)	α 10^4 α (mA.mV^{-1})	Q_0 (mC)	V_0 (mV.s^{-1})	r (Ω)	n (nb. élect.)	K
Ex	0,02	4	38	6	11	–	–
1	0,02	4	38	6	11	1	0
2	0,02	4	38	6	11	2	0
3	0,02	4	38	6	11	–	0,32
Ex'	0,2	3	37	−6	11	–	0
1'	0,2	3	37	−6	11	1	0
2'	0,2	3	37	−6	11	2	0
3'	0,2	3	37	−6	11	–	0,32

Entre pH 0 et pH 10, la réaction d'oxydoréduction globale d'une molécule de duroquinone fait donc intervenir un échange de deux électrons et de deux protons.

Compte tenu du fait que l'unique couple de pics observé pour les très basses teneurs concerne les molécules de duroquinone adsorbées, nous avons donc transposé les développements mathématiques utilisés par Conway et coll. ([7], [6]) et par Laviron [8] pour établir l'équation du courant en voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel.

Dans le cas de la quinone, le schéma réactionnel le plus général fait intervenir une étape intermédiaire du type semi-quinonique

(I) $$R \rightleftarrows S + H^+ + e,$$

(II) $$S \rightleftarrows O + H^+ + e,$$

(III) $$2S \rightleftarrows R + O,$$

$$K = (S)^2/(R)(O).$$

Dans cette hypothèse, le courant obéit à l'équation

$$i = \varepsilon\left(1 - r\frac{di}{dU}\right)\left[CV_0 + Q_0 V_0 \frac{F}{RT}\,\frac{4 + K^{1/2}(Ex^{1/2} + Ex^{-1/2})}{(K^{1/2} + Ex^{1/2} + Ex^{-1/2})^2}\right],$$

$$Ex = \exp\frac{2F}{RT}(U - ri - E'^0),$$

où $Q_0 = Q_A$ ou Q_B; V_0, la vitesse de balayage en V/s; v, la résistance globale du circuit compris entre l'électrode de référence et la borne de travail du potentiostat (portion du circuit βγ de l'encart de la figure 1); $E_0 = (E_{red} + E_{ox})/2$; $\varepsilon = -1$ en réduction, $+1$ en oxydation. C représente la capacité différentielle de l'électrode. Le terme CV_0 représente en fait le courant résiduel observé sur l'électrode de graphite pur. Si $r = 0$, $C = 0$ on retrouve l'équation établie par Plichon et Laviron dans le cas d'une électrode en couche mince [9].

De plus, si $K = 0$ on retrouve le cas d'une réaction biélectronique sans étape intermédiaire établie par ailleurs ([7], [6], [8]). Cette équation a été intégrée numériquement par une

approximation d'ordre 4 de la méthode de Runge Kutta, au moyen d'une calculatrice « Hewlett Packard HP 9825 A ». Sur la figure 1 se trouvent reportés les voltampérogrammes calculés au moyen de l'équation susmentionnée.

Les valeurs expérimentales des différents paramètres utilisés pour le calcul des courbes théoriques sont rassemblées dans le tableau.

Nous constatons que la courbe expérimentale E est intermédiaire entre les courbes (1) et (2) dans l'hypothèse d'une réaction sous forme semiquinonique, ce qui implique que le nombre d'électrons échangés soit fractionnaire. Une telle valeur suppose que la réaction rédox ne soit pas rapide et qu'à chaque instant le système n'est pas exactement en équilibre.

Compte tenu du fait que les vitesses de balayage utilisées sont faibles, d'une part, et qu'il n'existe pas de surtention importante entre un pic d'oxydation et de réduction, d'autre part, nous devons éliminer cette hypothèse et admettre que la réduction de la duroquinone, adsorbée sur graphite, fait intervenir une étape intermédiaire. Les courbes 3 et 3′ ont été calculées dans le cadre de cette hypothèse, en donnant à K la valeur $0,34 \pm 0,06$, valeur qui est indépendante de la vitesse de balayage et du pH de l'électrolyte pour tous les pH étudiés.

(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 759.
[2] S. Beaudoin, R. Vallot et L. T. Yu, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 5.
[3] M. Guillou, B. Auclair et A. Kergreis, *Revue générale d'Électricité*, 84, 1975, p. 255.
[4] G. Alt, G. Binder, A. Kohling et G. Sandstede, *J. Soc. Electrochem. Sc.*, 118, 1975, p. 1950.
[5] H. Binder, A. Kohling et G. Sandstede, *Berichte der Bunsen-Gesell*, 80, 1976, p. 66.
[6] E. Gileadi et B. E. Conway, *Modern aspect of Electrochemistry*, 3, chap. V, Butterworth, London, 1964.
[7] S. Srinnivasan et E. Gileadi, *Electrochemica Acta*, 11, 1966, p. 321.
[8] E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3717.
[9] V. Plichon et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 71, 1976, p. 143.

A. N'D. : *Faculté des Sciences, Université de Dakar, Sénégal*;
R. V. et L. T. Y. : *Laboratoire d'Énergétique électrochimique, E.R.A.* 469 *C.N.R.S., Université Paris - Val-de-Marne*, 94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur une nouvelle phase solide du ternaire thallium-tellure-oxygène*, Tl_6TeO_6. Note (*) de **Bernard Frit** et **Rose Pressigout**, transmise par Paul Hagenmuller.

La décomposition thermique du tellurate Tl_6TeO_{12} conduit à un nouvel oxyde double de thallium et de tellure de composition Tl_6TeO_6, que nous avons pu isoler et caractériser.

De couleur orangée, il fond de manière congruente à 650°C et cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R $\bar{3}$ ou R 3) avec les paramètres $a = 9,567$ (5) Å, $c = 9,342$ (5) Å.

Comme Tl_6TeO_{12}, ce composé, qui peut être structuralement formulé $Tl_6TeO_6E_6$ (E représentant les doublets non liés), semble isostructural de Y_6UO_{12} et Pr_7O_{12}.

The new Tl_6TeO_6 *compound has been prepared by thermal decomposition of thallium* (III) *tellurate* (VI) Tl_6TeO_{12}.

Its thermal stability and crystallographic data [space group R $\bar{3}$ *or* R 3; $a = 9,567$ (5) Å, $c = 9,342$ (5) Å] *have been determined by T.G.A., D.T.A. and X-Ray analysis.*

Like Tl_6TeO_{12}, Tl_2TeO_6 *which can be written* $Tl_6TeO_6E_6$, *with* E *representing a lone pair, seems to be isostructural with* Y_6UO_{12} *and* Pr_7O_{12} *compounds.*

Nous avons récemment, par action du dioxyde TeO_2 sur le carbonate Tl_2CO_3, réalisé la synthèse sous courant d'azote de trois tellurites inédits Tl_2TeO_3, $Tl_2Te_2O_5$ et $Tl_2Te_3O_7$, sous courant d'oxygène de deux tellurates également inédits Tl_2TeO_6 et Tl_6TeO_{12} [(1), (2)].

Stable sous atmosphère d'oxygène jusqu'à 650°C environ, Tl_6TeO_{12} comme Tl_2TeO_6 se décompose ensuite de manière irréversible et complexe. Cette stabilité thermique est relativement moins élevée sous atmosphère d'azote, puisque dans ces conditions le départ d'oxygène débute à 600°C environ. La décomposition peut cependant être alors contrôlée, en limitant au maximum le départ d'espèces volatiles autres que l'oxygène.

Le résidu de décomposition après chauffage pendant 24 h à 630°C, se présente comme une poudre bien cristallisée, non hygroscopique, de couleur rouge-orangée, apparemment monophasée, dont la composition globale doit se situer sur une droite de composition Tl_6TeO_{5+x} $(0 < x < 7)$. Effectivement, l'analyse chimique, réalisée selon une technique précisée par ailleurs (2), révèle une composition très proche de Tl_6TeO_6.

De manière à vérifier cette composition, divers mélanges intimes des oxydes Tl_2O, Tl_2O_3 et TeO_2 ont été chauffés en tubes d'or scellés, à 450°C. La phase nouvelle n'est effectivement pure que pour des mélanges de composition 5 Tl_2O, Tl_2O_3, 2 TeO_2, soit Tl_6TeO_6. Cette composition a d'ailleurs été confirmée par l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'oxygène, qui montre que l'oxydation de Tl_6TeO_6 commence à 350°C pour être totale à 450°C. Le bilan pondéral après plusieurs cuissons et broyages alternés à 450°C indique une prise de poids correspondant à la formation du tellurate Tl_6TeO_{12} ; le spectre X du produit final est bien celui de Tl_6TeO_{12} pur.

L'analyse thermique différentielle révèle pour Tl_6TeO_6 une fusion apparemment congruente à 650 ± 5°C.

De petits cristaux parallélépipédiques, extrêmement fragiles, ont pu être obtenus aussi bien par fusion directe de Tl_6TeO_6 que par décomposition thermique sous azote de la phase oxydée Tl_6TeO_{12}. L'analyse radiocristallographique de l'un d'entre eux a montré que Tl_6TeO_6, comme Tl_6TeO_{12}, cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R 3 ou R $\bar{3}$). Les paramètres de la maille cristalline obtenus après affinement des données du spectre X de poudre sont les suivants :

$$a = 6,341 \pm 0,004 \text{ Å}, \qquad \alpha = 97,94 \pm 0,05°,$$

et

$$a = 9,567 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 9,342 \pm 0,005 \text{ Å},$$

pour la maille hexagonale triple associée.

La densité mesurée par picnométrie ($d_{exp} = 9,66 \pm 0,08$) est en bon accord avec celle calculée ($d_{calc} = 9,75$) pour 3 motifs Tl_6TeO_6 par maille hexagonale.

L'examen des divers clichés de diffraction X et en particulier du spectre de poudre, révèle comme dans le cas de Tl_6TeO_{12}, l'existence d'un sous-réseau de symétrie rhomboédrique de type fluorine déformé et de paramètres

$$a = 5,209 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$\alpha = 87,92 \pm 0,005°.$$

Un tel phénomène permet de proposer pour ces deux phases un modèle identique de structure, celui des phases UY_6O_{12} (3), $Zr_3Sc_4O_{12}$ (4), Pr_7O_{12} (5) et Ce_7O_{12} (6).

TABLEAU

Spectre de diffraction X *de* Tl_6TeO_6 (CuK_α)

I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*h k l* (hex)	*h k l* (rhomb)	*h k l* (fluor)
tf	4,07	4,07	0 1 2	1 1 0	–
tf	3,79	3,79	0 2 1	1 1 $\bar{1}$	–
F	3,115	3,114	0 0 3	1 1 1	1 1 1
TF	2,973	2,970	2 1 1	2 $\bar{1}$ 0	1 1 $\bar{1}$
f	2,765	2,762	3 0 0	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	–
F	2,603	2,601	1 2 2	2 1 $\bar{1}$	2 0 0
f	2,395	2,392	2 2 0	2 0 $\bar{2}$	–
m	2,248	2,248	1 0 4	2 1 1	–
m	2,232	2,231	1 3 1	2 1 $\bar{2}$	–
f	2,064	2,066	3 0 3	3 0 0	–
F	1,873	1,872	2 1 4	3 0 1	2 2 0
F	1,809	1,808	4 1 0	3 $\bar{1}$ $\bar{2}$	2 0 $\bar{2}$
F	1,605	1,605	1 2 5	3 2 0	3 1 1
m	1,564	1,564	4 1 3	4 0 $\bar{1}$	3 1 $\bar{1}$
f	1,558	1,557	0 0 6	2 2 2	2 2 2
m	1,545	1,544	2 4 1	3 1 $\bar{3}$	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$
m	1,485	1,485	4 2 2	4 $\bar{2}$ 0	2 2 $\bar{2}$
f	1,301	1,301	2 4 4	4 2 $\bar{2}$	4 0 0
f	1,227	1,228	2 1 7	4 2 1	–

Ces structures peuvent être décrites d'un point de vue formel, comme dérivant de la fluorine par un processus de création ordonnée, le long d'une seule rangée [111] de lacunes dans le réseau anionique. 1/7 des cations, c'est-à-dire ceux situés sur cette rangée (les atomes d'uranium dans Y_6UO_{12}) sont donc hexacoordinés (deux lacunes d'oxygène dans le cube de coordination de la fluorine) alors que les 6/7 restants, proches voisins, ont la coordinence 7 (une lacune d'oxygène dans le cube de coordination de la fluorine). En réalité les polyèdres $[MO_6]$ et $[MO_7]$ sont toutefois plus réguliers et plus symétriques que ceux engendrés par le simple enlèvement de deux ou d'un atome d'oxygène respectivement le long d'une grande diagonale du cube.

Cependant, le réarrangement dû à un phénomène de relaxation autour des lacunes, n'entraîne qu'un changement minime de la symétrie et des dimensions de la maille fluorine idéale. Dans le cas de Pr_7O_{12} par exemple, le sous-réseau fluorine, de symétrie rhomboédrique, a les paramètres :

$$a = 5,5096 \text{ Å},$$
$$\alpha = 89,63°.$$

Il n'en va pas exactement de même dans le cas des deux phases Tl_6TeO_{12} et Tl_6TeO_6, où les deux sous-réseaux rhomboédriques manifestent, avec un angle de l'ordre de 87,9°, une déformation beaucoup plus importante. Aussi, si nous pouvons très raisonnablement avancer que leurs structures sont voisines, seules des études très fines par diffractions X et neutronique pourront permettre, d'une part la localisation précise des atomes d'oxygène, d'autre part dans le cas de Tl_6TeO_6 la détermination des degrés d'oxydation respectifs de chaque atome métallique (plusieurs hypothèses et bien sûr tous les cas intermédiaires peuvent être envisagés, bien que la formulation $Tl_6^{I}Te^{VI}O_6$ semble la plus probable en raison de l'affinité nettement plus marquée du Te^{VI} pour l'environnement octaédrique).

L'isotypie entre ces deux phases peut *a priori* sembler étrange compte tenu de la grande différence des formules chimiques et par conséquent du nombre d'atomes d'oxygène à insérer dans la maille. Elle peut cependant s'expliquer à la lumière de quelques considérations cristallochimiques relatives au comportement particulier de Tl (I), Pb (II), Sb (III), Bi (III), Te (IV)...

S. Andersson et A. Aström [7], puis les mêmes auteurs en collaboration avec J. Galy et G. Meunier [8], ont en effet montré que dans de nombreux composés oxygénés, fluorés ou oxyfluorés, ces éléments manifestaient une activité stéréochimique très importante de leur paire non liée (paire que nous symboliserons structuralement par la lettre E); le doublet non engagé peut même très souvent être « géométriquement localisé », s'intégrant à la manière d'un anion O^{2-} dans les réseaux anioniques compacts ou semi-compacts.

Dans cette optique le composé Tl_6TeO_6 peut être structuralement formulé $Tl_6TeO_6E_6$. Nous retrouvons alors, en attribuant à chaque doublet E le rôle d'un anion, la formule caractéristique M_7O_{12}. Nous voyons ici quel intérêt cristallochimique fondamental revêt la détermination structurale de ces deux phases. Les premiers résultats acquis ne semblent pas infirmer nos hypothèses.

(*) Séance du 11 décembre 1978.

(1) B. Frit, R. Pressigout et D. Mercurio, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1305.
(2) R. Pressigout et B. Frit, *Rev. Chim. min.*, 14, 1977, p. 300.
(3) S. F. Bartram, *Inorg. Chem.*, 5, 1965, p. 749.
(4) M. R. Thornber, D. J. M. Bevan et J. Graham, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 1183.
(5) R. B. von Dreele, L. Eyring, A. L. Bowman et J. C. Yarnell, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 971.
(6) S. P. Ray et D. E. Cox, *J. Solid State Chem.*, 15, 1975, p. 333.
(7) S. Andersson et A. Aström, *N.B.S. Special Publication* 364, *Solid State Chemistry* [*Proceedings of the 5th Material Research* (*Symposium*, 3, 1972)].
(8) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Aström, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
U.E.R. des Sciences, 123, *rue Albert-Thomas,* 87060 *Limoges.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Synthèse et caractérisation de porphyrines greffées sur des polystyrènes fonctionnalisés.* Note (*) de **Henry Ledon, Yves Brigandat, Michel Primet, Michèle Nègre** et **Michel Bartholin,** transmise par Jean Tirouflet.

La méso-tétra (paracarboxyphényl) porphyrine a été greffée sur des polystyrènes fonctionnalisés, par formation de liaisons ester ou amide. Les complexes de fer correspondants ont été préparés.

5,10,15,20-*tetra* (*p-carboxyphenyl*) *porphyrin has been grafted to functionalized polystyrenes by formation of ester or amide bonds. The related iron (III) complexes have been prepared.*

Les complexes dioxygénés de ferroporphyrines jouent un rôle essentiel dans de nombreux systèmes biologiques qui assurent soit le transport ou le stockage, soit l'activation de l'oxygène moléculaire [1]. La préparation et l'étude de composés modèles est donc une étape déterminante dans la compréhension des mécanismes d'action de ces hémoproteines. Mais en solution, à température ambiante, les ferroporphyrines simples s'autoxydent rapidement en présence d'oxygène moléculaire, selon :

$$Fe^{II}+O_2 \rightleftarrows FeO_2 \xrightarrow{Fe^{II}} Fe^{III}-O-O-Fe^{III} \rightarrow \rightarrow Fe^{III}-O-Fe^{III}.$$

Aussi, la formation de complexes dioxygénés stables n'a pu être observée que dans le cas où la réaction bimoléculaire entre les formes oxy et déoxy est lente ou empêchée, soit par abaissement de la température [2], soit par utilisation de porphyrines possédant un encombrement stérique facial ([3]-[5]), soit enfin par greffage sur un polymère organique ([6]-[10]) ou à la surface d'un support solide [11]. Cette dernière méthode, et en particulier l'utilisation de polymères organiques de type polystyrène, présente l'avantage de pouvoir faire varier à volonté plusieurs paramètres : concentration, dispersion, rigidité, afin de contrôler la « séparation des sites » ([12]-[15]).

Dans le cadre d'une étude menée au Laboratoire sur l'élaboration de modèles biomimétiques d'oxygénases, nous avons cherché à développer des méthodes douces de préparation de porphyrines de fer greffées sur des polystyrènes fonctionnalisés. Une communication récente [16] nous incite à présenter nos résultats préliminaires dans ce domaine.

ÉTUDE DU GREFFAGE PAR FORMATION DE LIAISONS ESTER. — Nous avons choisi pour cette étude de la méso-tétra (paracarboxyphényl) porphyrine $H_2T(p\text{-}COOH)PP$ **1** d'accès aisé (17) et un polystyrène chlorométhylé disponible commercialement (Merrifield Polymer Fluka). Le greffage a été mis au point sur une réaction modèle, dans les conditions suivantes : la porphyrine **1** est traitée par un excès de chlorure de benzyle dans un mélange biphasique : solution aqueuse 0,1 N de potasse/chlorure de méthylène, en présence d'iodure de tétrabutylammonium. Après 3 jours de réaction à température ambiante, l'ester de benzyle $H_2T(p\text{-}COOCH_2C_6H_5)$ **2** est isolé avec 85 % de rendement. Il a été caractérisé par son analyse centésimale et son spectre de RMN $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ 5,60 (*s*; 8 H), 7,4 à 7,7 (*m*; 20 H), 8,33 (*d* J = 8 Hz; 8 H), 8,53 (*d* J = 8 Hz; 8 H), 8,86 (*s*; 8 H).
Le spectre infrarouge montre la disparition de la bande ν_{CO} (acide) à 1 690 cm^{-1} et l'apparition d'une nouvelle bande à 1 720 cm^{-1} attribuée à ν_{CO} (ester). Dans les mêmes conditions, l'iodure de méthyle conduit à l'ester de méthyle $H_2T(p\text{-}COOCH_3)PP$ **3** qui est isolé avec 76 % de rendement. Le spectre infrarouge présente également une bande à 1 720 cm^{-1} pour ν_{CO} (ester). Spectre de RMN : $\delta_{TMS}^{CDCl_3}$ 4,16 (*s*; 12 H), 8,33 (*d* J = 8 Hz; 8 H), 8,50 (*d* J = 8 Hz; 8 H), 8,87 (*s*; 8 H).

Le polystyrène chlorométhylé (7.10^{-4} mole . Cl/g) a été traité dans les mêmes conditions par la porphyrine **1** (rapport $-CH_2Cl/1=0,7$). Après 5 jours de réaction le polymère obtenu contient, d'après l'analyse élémentaire, 1,5 à 2.10^{-4} mole de porphyrine par gramme. Le spectre infrarouge différentiel obtenu en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier (Digilab FTS 14) montre deux absorptions intenses à 1 720 et 1 690 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement à ν_{CO} (ester) et ν_{CO} (acide) et trois bandes fines à 995, 985 et 965 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la porphyrine. Si le polymère est traité à nouveau dans les mêmes conditions, par un excès d'iodure de méthyle, une seule bande à 1 720 cm^{-1} est observée en spectroscopie infrarouge, dans la région des carbonyles. Ces résultats, par comparaison avec les modèles, confirment bien le greffage de la porphyrine par formation de liaisons ester avec le polymère.

1 $R=COOH$;
2 $R=COOCH_2C_6H_5$;
3 $R=COOCH_3$;
4 $R=COCl$.

Structure des porphyrines $H_2T(p\text{-}R)PP$.

Malheureusement un lavage répété avec du tétrahydrofuranne ou du diméthylformamide conduit à une extraction quantitative de la porphyrine. La liaison ester formée semble donc être particulièrement labile, en désaccord avec les résultats de Rollman [18], qui décrit un système stable et une bande ν_{CO} (ester) à 1 690 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge. Nous pensons que dans les conditions expérimentales qu'il a utilisées : élimination azéotropique d'eau entre la porphyrine **1** et un polystyrène possédant des groupes hydroxyméthyle, en milieu acide, il pourrait se former un produit d'alcoylation du macrocycle par le cation benzylique dérivant de l'alcool. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de l'ester de benzyle **2**, par traitement analogue de la porphyrine **1** par un excès d'alcool benzylique.

ÉTUDE DU GREFFAGE PAR FORMATION DE LIAISONS AMIDE. — Deux polystyrènes possédant des fonctions amine ont été préparés par copolymérisation d'un mélange de styrène, divinylbenzène technique (contenant 61 % de DVB et 37 % d'éthylvinylbenzène) et amino-4 styrène de composition massique respective 75/20/5 % et 65/30/5 %. La polymérisation a été effectuée à 75°C en suspension dans l'eau, en présence d'azobisisobutyronitrile comme initiateur et d'alcool benzylique comme agent porogène précipitant [19]. Les polymères obtenus sont caractérisés par spectroscopie infrarouge $\nu_{N-H}=3\,460$ et 3 380 cm^{-1} et par

analyse centésimale (concentration en $NH_2 = 4.10^{-4}$ mole/g). Ils ont été traités pendant 5 jours à température ambiante, par une solution du chlorure d'acide $H_2T(p\text{-}COCl)PP$ 4 dans la pyridine anhydre, puis par un excès de méthanol. Les polymères ainsi obtenus présentent en spectroscopie infrarouge différentielle, deux bandes intenses à 1 725 et 1 670 cm^{-1} attribuées respectivement à ν_{CO} (ester) et ν_{CO} (amide). Les spectres d'absorption visible obtenus par réflexion diffuse sur les billes de polymère, confirment la présence de porphyrine : $\lambda_{max} = 426, 521, 555, 597$ et 652 nm et l'analyse centésimale permet d'évaluer sa concentration à 9.10^{-5} mole/g. Les polymères ont été lavés par divers solvants : chlorure de méthylène, méthanol, tétrahydrofuranne, diméthylformamide, sans que l'on puisse observer de relargage de la porphyrine. Les liaisons amide ainsi formées sont donc suffisamment stables.

Les complexes ferriques ont été obtenus par traitement, 30 mn à reflux, des polymères par une solution de chlorure ferreux dans le diméthylformamide. L'analyse centésimale du fer montre que sa concentration est de 9.10^{-5} atome/g ce qui correspond à une insertion complète dans la porphyrine.

Divers essais ont été effectués pour greffer la porphyrine préalablement métallée. Les polymères aminés ont été traités par le complexe ferrique Fe [T (p-COCl) PP] Cl dérivé de la porphyrine 4, dans les mêmes conditions que précédemment. Cependant, l'analyse centésimale du fer montre que sa concentration est environ 10 fois inférieure à celle observée pour les polymères métallés après greffage et ce comportement est identique pour les deux polystyrènes aminés étudiés.

En conclusion, nous avons montré que des porphyrines de fer, liées de façon covalente à un polystyrène modifié, peuvent être obtenues aisément dans des conditions réactionnelles relativement douces. Des résultats préliminaires laissent supposer que dans le cas du polymère le plus réticulé les porphyrines sont effectivement maintenues isolées les unes des autres [20].

M. C. Graillat a préparé les monomères, les docteurs A. Guyot et I. Tkatchenko nous ont aidés de leurs précieux conseils et le Centre national de la Recherche scientifique nous a apporté son soutien financier.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] O. Hayaishi, *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*, Academic Press, New York, 1974 et références citées.

[2] F. Basolo, B. M. Hoffman et J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, 8, 1975, p. 384.

[3] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 10, 1977, p. 265 et références citées.

[4] J. Almog, J. E. Baldwin et J. Huff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 227.

[5] C. K. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 2819.

[6] E. Tsuchida, K. Honda et H. Sata, *Biopolymers*, 13, 1974, p. 2147.

[7] E. Tsuchida et K. Honda, *Polymer J.*, 7, 1975, p. 498.

[8] E. Tsuchida, K. Honda et H. Sata, *Inorg. Chem.*, 15, 1976, p. 352.

[9] J. H. Fuhrhop, S. Besecke, W. Vogt, J. Ernst et J. Subramanian, *Makromol. Chem.*, 178, 1977, p. 1621.

[10] E. Bayer et G. Holzbach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 1977, p. 117.

[11] O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo et R. L. Burwell Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5125.

[12] J. I. Crowley et H. Rapoport, *Acc. Chem. Res.*, 9, 1976, p. 135.

[13] F. R. Hartley et P. N. Vezey, *Adv. Organomet. Chem.*, 15, 1977, p. 189.

[14] G. Manecke et W. Stork, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 1978, p. 657.

[15] P. Hodge, *Chemistry in Britain*, 14, 1978, p. 237.

[16] E. Hasegawa, T. Kanayama et E. Tsuchida, *J. Polymer Sc.*, 15, 1977, p. 3039.

[17] F. R. LONGO, M. G. FINARELLI et J. B. KIM, *J. Heterocycl. Chem.*, 6, 1969, p. 927.

[18] L. D. ROLLMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2132.

[19] M. NÈGRE, *Thèse*, Lyon, 1978, n° 701.

[20] Y. BRIGANDAT et H. LEDON, *Proceedings of the XIXth International Conference on Coordination Chemistry*, Prague 4-8 septembre 1978, II, p. 21.

H. L., Y. B. et M. P. : *Institut de Recherches sur la Catalyse,*
79, boulevard du 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex;*
M. N. et M. B. : *Laboratoire des Matériaux organiques,*
79, boulevard du 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la déshydratation des apatites carbonatées de type B sodées.* Note (*) de **Racquel Z. LeGeros, Renée Legros** et **Gilbert Bonel,** présentée par Georges Champetier.

Les apatites carbonatées de type B contiennent de l'eau adsorbée et de l'eau intracristalline. La teneur en eau intracristalline est pratiquement constante et est indépendante de la teneur en carbonate de ces apatites.

Carbonate apatites containing sodium contain adsorbed and intracrystalline water. The amount of intracrystalline water appears to be nearly constant and is independent of the carbonate content of these apatites.

On sait qu'il existe deux types d'apatites carbonatées, les apatites carbonatées de type A, les apatites carbonatées de type B (1). Les apatites carbonatées de type A sont préparées en substituant à 900°C les ions OH^- de l'hydroxyapatite par des ions carbonate (1). Les apatites carbonatées de type B sont préparées en milieu aqueux soit en l'absence, soit en présence d'ions sodium [(2), (3)]; ceci a pour conséquence que certaines d'entre elles contiennent des quantités importantes d'ions sodium. Les apatites carbonatées de type B sodées ou non sodées ont pour caractère commun que les ions carbonate se substituent aux ions phosphate [(2), (3), (4)] et que leur réseau présente des lacunes dans les sites anioniques et cationiques dont le nombre augmente avec la teneur en ions carbonate [(2), (4)]. On observe aussi que toutes contiennent des molécules d'eau et certains d'entre nous se sont intéressés à leur localisation. C'est ainsi que LeGeros (3) a présenté des arguments en faveur de l'existence d'eau intracristalline dans les carbonate apatites de type B sodée. De leur côté Bonel et Labarthe ont mis en évidence une corrélation entre la teneur en ions carbonate des apatites non sodées et la quantité d'eau, apparemment intracristalline qu'elles contiennent (2). Nous nous sommes proposé d'étudier l'existence éventuelle d'une corrélation entre la composition chimique des apatites sodées carbonatées de type B et leur teneur en eau. Dans ce but, nous avons préparé une série d'échantillons d'apatites qui contiennent des ions carbonate en proportion variable et nous l'avons étudiée par thermogravimétrie, spectrométrie infrarouge et diffraction des rayons X. Nous présenterons dans cette Note les résultats de nos observations.

Toutes ces apatites se décomposent dans un courant d'argon en deux étapes principales [(2), (3), (4)]. La première, à laquelle nous allons nous intéresser, intervient entre la température ordinaire et 400°C, la seconde qui correspond à la décomposition des ions carbonate, entre 400 et 960°C. La variation de poids de l'échantillon entre la température ordinaire et 400°C s'accompagne d'une diminution progressive de l'intensité de la bande d'absorption infrarouge de l'eau libre située entre 3 100 et 3 700 cm^{-1} : cette variation de poids correspond donc à la déshydratation de l'échantillon. Cependant, on observe sur la courbe d'analyse thermogravimétrique (*fig.* 1 A) et, de manière plus nette, sur la courbe dérivée enregistrée simultanément (*fig.* 1 B) que cette perte de poids se produit en deux étapes : dans les conditions de nos expériences, la première étape intervient entre la température ordinaire et 120°C, la seconde entre 120 et 400°C. Ceci nous conduit à penser que l'eau est liée de deux manières différentes aux cristaux d'apatite.

Afin de distinguer les molécules d'eau associées aux apatites par les deux types de liaisons, nous avons étudié la réversibilité du phénomène de déshydratation en chauffant un échantillon à 400°C, en le laissant se réhydrater à la température ordinaire, en effectuant

ensuite son analyse thermogravimétrique : on constate que la déshydratation entre la température ordinaire et 120°C est réversible tandis qu'elle est irréversible entre 120 et 400°C (*fig.* 1 C et 1 D). La spectrométrie infrarouge confirme ce résultat : un échantillon chauffé à 120°C contient encore de l'eau (*fig.* 2, courbe A); chauffé à 400°C il n'en

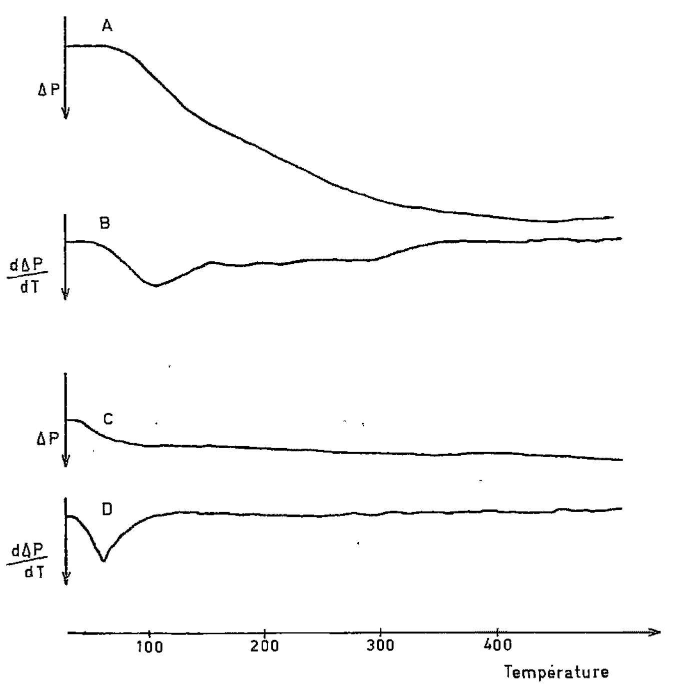


Fig. 1. — Mise en évidence de deux étapes au cours de la perte d'eau des apatites carbonatées de type B sodées. A. Courbe d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon chauffé jusqu'à 400°C; B. courbe dérivée correspondante; C. courbe d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon préalablement calciné à 400°C puis réhydraté à la température ordinaire; D. courbe dérivée correspondante.

contient plus (*fig.* 2, courbe B). Il fixe de nouveau de l'eau à la température ordinaire (*fig.* 2, courbe C), mais cette eau est éliminée à 100°C (*fig.* 2, courbe D) et ceci montre bien que l'eau éliminée à plus haute température ne se fixe pas de manière réversible.

L'observation de l'évolution des paramètres cristallographiques des échantillons au cours de leur chauffage permet également de distinguer les deux pertes d'eau : nous avons repris une expérience réalisée par l'un de nous [3] et constaté (tableau I) que les

TABLEAU I

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
a (Å) ± 0,003 Å	$9{,}32_9$	$9{,}32_9$	$9{,}31_6$	$9{,}32_0$	$9{,}31_7$	$9{,}32_2$	$9{,}31_7$
c (Å) ± 0,003 Å	$6{,}91_7$	$6{,}91_7$	$6{,}91_4$	$6{,}91_4$	$6{,}91_4$	$6{,}91_4$	$6{,}91_4$

(A) Échantillon chauffé à 70°C; (B) échantillon chauffé à 120°C; (C) échantillon chauffé à 200°C; (D) échantillon chauffé à 300°C; (E) échantillon chauffé à 400°C; (F) échantillon chauffé à 400°C puis réhydraté; (G) échantillon chauffé à 400°C réhydraté puis déshydraté à 100°C.

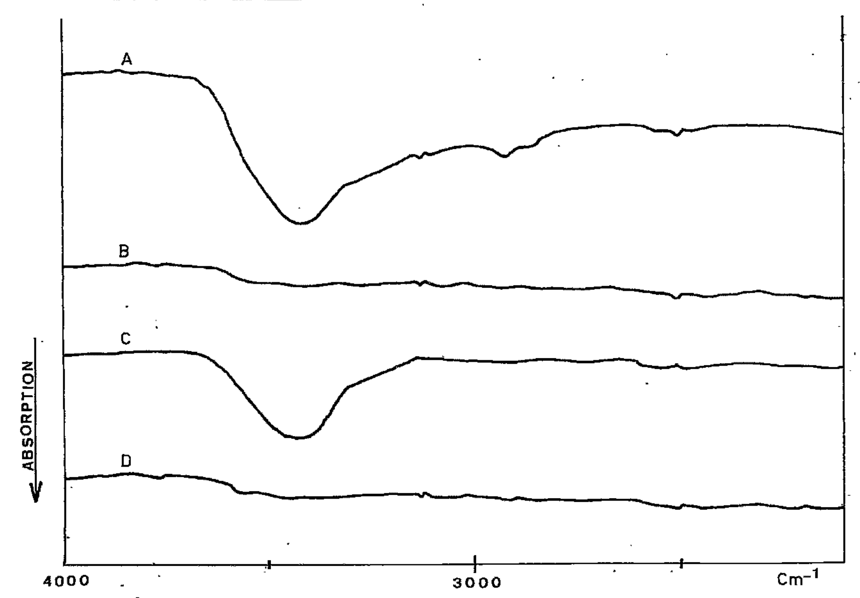


Fig. 2. — Spectre d'absorption d'une apatite fortement carbonatée de type B sodée. A. Échantillon chauffé à 100°C; B. échantillon chauffé à 400°C; C. échantillon précédent réhydraté à la température ordinaire; D. échantillon précédent chauffé à 100°C.

paramètres cristallographiques n'évoluent pas jusqu'aux environs de 120°C alors qu'ils évoluent de manière irréversible lorsque l'échantillon est traité à une température supérieure.

Il est possible d'interpréter ces résultats en considérant que l'eau éliminée de manière réversible, sans altération du réseau cristallin est adsorbée tandis que l'eau plus fortement liée, éliminée de manière définitive à plus haute température avec modification du réseau cristallin, correspond à de l'eau intracristalline. Les résultats obtenus par l'un de nous dans le cas des apatites carbonatées non sodées (2) nous ont conduits à rechercher une

TABLEAU II

Mode de séchage de l'échantillon	Teneur en ions carbonate (échantillon chauffé à 400°C)	Perte d'eau (% en masse)	
		Jusqu'à 120°C	Au-delà de 120°C
Lyophilisation	5,0	1,1	2,6
Lyophilisation	9,7	0,9	2,1
Lyophilisation	12,5	0,9	2,2
Lyophilisation	15,5	1,1	2,4
Lyophilisation	16,2	1,1	2,2
Lyophilisation	18,0	1,6	1,8
Étuve (70°C)	6,7	0,7	1,9
Étuve (70°C)	9,9	0,5	1,6
Étuve (70°C)	14,6	0,6	1,0
Étuve (70°C)	17,2	0,8	1,9
Étuve (70°C)	18,8	0,7	1,5

éventuelle relation entre la composition des apatites carbonatées sodées et les quantités d'eau adsorbée d'une part, intracristalline d'autre part, qui leur sont associées. Le tableau II où sont rapportées les teneurs en ions carbonate ainsi que les teneurs en eau adsorbée et intracristalline d'échantillons d'apatites séchées par lyophilisation, ou bien à l'étuve à 70°C, montre que la quantité d'eau fixée par un échantillon ne dépend pas de sa teneur en ions carbonate. Dans ces conditions il semble qu'il faille écarter l'hypothèse suivant laquelle la propriété de fixer des molécules d'eau intracristalline par les apatites carbonatées de type B sodées résulte du fait que celles-ci présentent des lacunes.

En conclusion; il est possible de distinguer dans les apatites carbonatées de type B sodées une eau adsorbée et une eau intracristalline.

Il n'y a pas de corrélation, contrairement à ce qui est observé dans les apatites non sodées, entre la teneur en ions carbonate et la quantité d'eau fixée (adsorbée ou intracristalline).

Les similitudes de structure et de composition entre les apatites carbonatées de type B et les phosphates des tissus calcifiés, permettent de supposer que ces derniers sont également susceptibles de fixer dans leur réseau tout au moins une partie de l'eau qui leur est associée.

(*) Remise le 18 septembre 1978 et acceptée, après révision, le 11 décembre 1978.

(1) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus du 5e Symposium international sur la Réactivité des Solides*, Munich, 1964.

(2) J. C. Labarthe, G. Bonel et G. Montel, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 289-301.

(3) R. Z. LeGeros, *Thèse*, New York, 1967.

(4) C. Vignoles, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 361.

R. Z. L. : *New York University Dental Center Institute for Dental Research, 339 East, 25th Street, New York, N. Y.* 10010;

R. L. et G. B. : *Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.* n° 263, *Cristallochimie, Réactivité et Protection des Matériaux, Université Paul-Sabatier*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts*, 31400 *Toulouse*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude d'une voie d'accès à de nouveaux stéroïdes méthylés en position* 8 β. Note (*) de **Daniel Bondon** et **Bernard Pucci,** transmise par Max Mousseron.

La synthèse de nouveaux D-homo stéroïdes ou composés à cycle D ouvert susceptibles de présenter une activité œstrogénique, a été réalisée à partir de précurseurs tricycliques connus. Le schéma réactionnel utilisé est effectué en un minimum d'étapes avec d'excellents rendements. De plus, la voie de synthèse mise en œuvre nous a permis de faire une étude comparative entre la série octahydrophénanthrénique et son homologue inférieure où le cycle C est cyclopentanique.

New homo-D steroids and compounds with the D cycle open, susceptible of having estrogenic activity, have been synthesized from known tricyclic precursors. The reaction sequence used here gives excellent yields for minimum steps; moreover, this sequence allows a comparative study between the octahydrophenanthrenic series and its lower homolog where C cycle is a cyclopentane.

Nous avons décrit [([1]), ([2])] la synthèse en série optiquement active des structures tricycliques **1** et **2** représentant les cycles A, B et C des stéroïdes méthylés en position 8 β. A partir de ces composés, nous nous proposons de rechercher une voie d'accès à de nouveaux stéroïdes.

Cependant, avant d'aborder cette synthèse, nous avons protégé la fonction phénol, soit par un groupement méthoxyle ([3]) soit par un groupement benzyle ([4]) de façon à éviter d'éventuelles réactions secondaires dues à l'acidité du proton phénolique. Nous avons, en outre, vérifié que la régénération de la fonction phénol se fait dans les deux cas avec de très bons rendements [([4]), ([5])].

L'action du magnésien du bromure de vinyle sur le composé **1** conduit à l'alcool vinylique **3** avec un rendement de 90 % ([6]) $\{(\alpha_D)_{20°C}^{C_2H_5OH} = +19 \pm 1°$; infrarouge ($CCl_4$), $\nu_{OH} = 3\,580$ et 3 350 cm^{-1}, RMN (CCl_4) singulet (3 H) à $0{,}77.10^{-6}$, singulet (1 H) à $1{,}70.10^{-6}$, système ABX (3 H) de 4,90 à $6{,}35.10^{-6}$, spectre de masse : $M^+ = 258\}$.

Cette même réaction effectuée sur le composé **2** nous permet d'obtenir avec un excellent rendement un mélange de deux alcools vinyliques : l'alcool α **4** dans lequel le groupe hydroxyle occupe une position axiale {F 98° (éther-pentane); infrarouge ($CHCl_3$), $\nu_{OH} = 3\,600$ cm^{-1}, RMN ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $0{,}78.10^{-6}$, système ABX (3 H) de 5,02 à $6{,}33.10^{-6}$, singulet (5 H) à $7{,}40.10^{-6}$, spectre de masse : $M^+ = 348\}$, et l'alcool β **5** dans lequel le groupe hydroxyle occupe une position équatoriale {F 92° (éther-pentane); infrarouge ($CHCl_3$) $\nu_{OH} = 3\,600$ cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $0{,}89.10^{-6}$, système ABX (3 H) de 5,10 à $6{,}60.10^{-6}$, singulet (5 H) à $7{,}48.10^{-6}$; spectre de masse : $M^+ = 348\}$.

La deshydratation de l'alcool vinylique **3** dans le benzène à ébullition en présence d'acide paratoluène sulfonique conduit exclusivement au diène **6** avec un rendement de 85 % $\{(\alpha_D)_{20°C}^{C_2H_5OH} = +11 \pm 1°$, RMN ($CCl_4$) singulet (3 H) à $1{,}17.10^{-6}$, système ABX (3 H) de 4,70 à $6{,}10.10^{-6}$; proton éthylénique (1 H) à $5{,}09.10^{-6}$, spectre de masse : $M^+ = 240\}$.

Par contre, cette même réaction appliquée au mélange d'alcools **4** et **5** conduit avec un rendement quantitatif au diène **7**, composé le plus stable, où la liaison éthylénique se trouve en position opposée à la jonction de cycles B/C *trans*; {F 86° (éther-pentane); RMN ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $0{,}86.10^{-6}$, doublet centré à $1{,}75.10^{-6}$ (J = 7 Hz, 3 H); spectre de masse : $M^+ = 330\}$.

Afin d'éviter les agents déshydratants isomérisants, nous avons traité les alcools **4** et **5** par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine ([7]) et nous obtenons alors avec un rendement de 50 % le dérivé diénique **8** recherché {F 65° (éther-pentane); RMN ($CDCl_3$) sin-

gulet (3 H) à 0,71.10^{-6}, système ABX de 4,85 à 5,50.10^{-6} (3 H), proton éthylénique (1 H) à 5,84.10^{-6}, spectre de masse : $M^+ = 330$}. En effet, dans ces conditions (réaction d'élimination de type E_2), l'alcool **5** est peu déshydraté, ce qui explique le rendement global peu élevé.

Nous avons ensuite effectué une réaction de Diels Alder entre les diènes **6** et **8** et la méthylvinyl cétone dans le benzène à l'ébullition. Cette réaction conduit respectivement aux D-homo stéroïdes **9** {infrarouge ($CHCl_3$), $\nu_{C=O} = 1\,715$ cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : 4 singulets centrés à 0,71.10^{-6} (3 H), signal large (1 H) à 5,20.10^{-6}} et **10** {F 108° (éther-pentane); infrarouge (CCl_4), $\nu_{C=O} = 1\,710$ cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : 4 singulets centrés à 0,85.10^{-6} (3 H),

signal large (1 H) à $5,50.10^{-6}$}. Nous avons pu ainsi accéder aux nor-18 méthyl-8 D-homo stéroïdes directement substitués sur le cycle D et préférentiellement en position 17 α et 17 a α; la nature de cette substitution dépend uniquement de l'agent diénophile utilisé [(8), (9), (10)].

Nous avons alors mis en œuvre la synthèse de Brown et Negishi [(11) à (14)] sur le composé diénique **8**. Ce procédé ne nous permet pas d'obtenir la cyclisation attendue, mais conduit à la formation de deux produits principaux. Le composé le plus abondant (40 %) est l'alcool hexahydrophénanthrénique **11** {F 90° (éther); infrarouge ($CHCl_3$), $\nu_{OH}=3\,620$ et 3 520-3 300 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $0,80.10^{-6}$, proton éthylénique (1 H) à $5,45.10^{-6}$; spectre de masse : $M^+=348$}. Le deuxième produit (25 %) est le diol **12** {F 160° (méthanol); infrarouge ($CHCl_3$), $\nu_{OH}=3\,628$ et 3 470 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : singulet (3 H) à $0,62.10^{-6}$; spectre de masse : $M^+=366$}.

En ce qui concerne ce dernier composé, les mesures d'activités œstrogéniques se sont révélées négatives. Ce résultat est toutefois intéressant car il pourra peut-être permettre en comparant cette structure avec d'autres structures voisines (en particulier celle du doisynestrol qui présente une activité œstrogénique notable) de mieux comprendre le rôle et l'importance des divers constituants de la molécule (méthyle angulaire, fonctions acides, alcool et chaîne aliphatique).

(*) Séance du 9 octobre 1978.

(1) D. Bondon, *Thèse de Doctorat d'État*, Montpellier, 1977.
(2) Y. Pietrasanta et B. Pucci, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1901.
(3) G. N. Vyas et N. M. Sham, *Organic Syntheses*, 4, 1963, p. 836.
(4) C. M. Sutter et A. W. Ruddy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 747.
(5) R. Royer, J.-P. Buisson, P. Demerseman et J.-P. Lechartier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2792.
(6) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1764.
(7) D. N. Kirk et M. P. Hartsborn, *Steroid Reaction Mechanisms*, Elsevier Publishing Compagny, 1968.
(8) K. Alder et M. Schumacher, *Forts. Chr. Chem. Org. Nat.*, 10, 1953, p. 75.
(9) J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de synthèse organique*, 8, 1961, p. 92.
(10) U. Bahr, H. V. Brachel et H. Wollweber, *Methoden der organischen Chemie*, Kohlen Wasserstoffe, 3, 1970, p. 976.
(11) H. C. Brown et E. I. Negishi, *Chem. Commun.*, 1968, p. 594.
(12) H. C. Brown et E. I. Negishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5477.
(13) H. C. Brown et E. I. Negishi, *Synthesis*, 1974, p. 77.
(14) A. Pelter, M. G. Hutchings et K. Smith, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1975, p. 129.

École nationale supérieure de Chimie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie appliquée,
8, *rue de l'École-Normale*, 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition 1.4 d'organométalliques sur les vinylogues de thioamides : évolution et réaction des thiocétones libérées par hydrolyse. Dihydrothiopyrannes générateurs de thiocétones α, β éthyléniques monomères par réaction rétro-Diels.* Note (*)

de **Jean-Pierre Guémas, Alain Reliquet, Françoise Reliquet** et **Hervé Quiniou,** présentée par Henri Normant.

L'hydrolyse des complexes d'addition 1.4 d'organométalliques sur les vinylogues de thioamides permet de mettre en évidence, dans le milieu réactionnel, la présence de thiocétones aminées et de thiocétones α, β éthyléniques. Par dimérisation, les thiocétones éthyléniques fournissent des dihydrothiopyrannes qui peuvent les régénérer par réaction rétro-Diels.

Hydrolysis of the complexes formed by the 1,4-addition of organometallic compounds to the thioamide vinylogues indicates the presence in situ *of aminated thioketones and α, β-unsaturated thioketones. The unsaturated thioketones dimerize to give dihydrothiopyrans, which can, in turn, undergo a retro-Diels reaction to regenerate the monomer.*

Suite à des travaux antérieurs effectués au laboratoire [1], nous poursuivons les essais de synthèse des thiocétones α, β éthyléniques et l'étude de leur réactivité. Un mémoire qui vient de paraître [2] nous incite à divulguer nos premiers résultats.

Les organomagnésiens (ou lithiens) opposés à 0°C (ou à − 80°C) aux vinylogues de thioamides (I) donnent lieu à une réaction d'addition 1.4. L'alkylation ultérieure du nouvel organométallique (II) conduit aux composés (III).

```
      S                                SM
      ‖              RM                |
Ar-C-CH=CH-N<   ----------->   Ar-C=CH-CH-N<
                                          |
                                          R
     (I)                              (II)
                                        |
                                        | ICH3
                                        v
                                  SCH3
                                   |
M = Li, MgX                  Ar-C=CH-CH-N<
                                        |
                                        R
                                     (III)
```

L'hydrolyse de ce complexe d'addition 1.4 semble montrer que la nature des produits résultants dépend à la fois de l'organométallique initial et de la température.

1. Si le complexe d'addition 1.4 résulte de l'action d'un halogénure d'arylmagnésium, les hydrolyses effectuées à basse température n'ont permis d'isoler ni la thiocétone aminée (IV) éventuellement énethiolisée ni son produit d'élimination : la thiocétone éthylénique (V). Le seul composé obtenu est le dimère (VI) de cette dernière.

Ar–C(SMgX)=CH–CH(Ar')–N< (II) —(H_2O, –80°C)→ [Ar–C(SH)=CH–CH(Ar')–N<] (IV)

(IV) —(–HN<, Elimination rapide)→ [Ar–C(=S)–CH=CH–Ar'] (V)

(V) —(Dimérisation lente)→ (VI) [cycle : Ar, S, H, Ar', H, CSAr, H, Ar']

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$ Ar' = C_6H_5

Ar = p-ClC_6H_4 Ar' = C_6H_5

Rdt(%) = 70

Les composés (VI) dont la structure a été déterminée par RMN résulteraient d'une cycloaddition 1.4/3.4 de la thiocétone éthylénique (V) sur elle-même.

L'existence de la thiocétone éthylénique monomère (V) a pu être mise en évidence en lui opposant un autre diénophile :

Ar–C(SMgX)=CH–CH(Ar')–N< (II) —(1) H_2O –80°C ; 2) CH_2=$CHCOOCH_3$ –80°C)→ (VII) [cycle : Ar, S, H, $COOCH_3$, H, Ar'] Rdt(%)=9 + (VI) Rdt(%)=55

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$

Ar' = C_6H_5

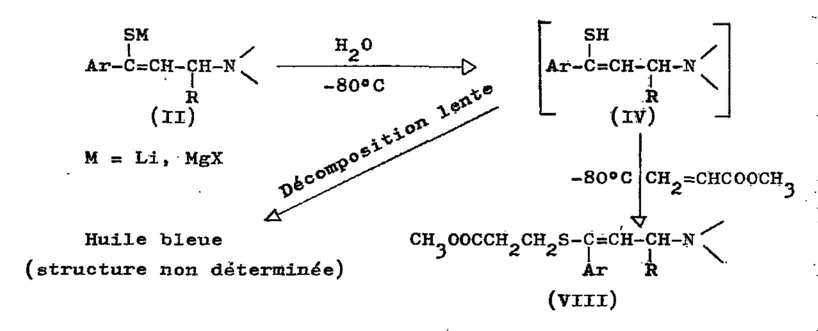
Nous obtenons alors à côté du dimère (VI), un nouveau cycle dihydro-3.4 2 H-thiopyrannique (VII). Ces derniers composés (VII) peuvent être obtenus avec d'excellents rendements en chauffant le dimère (VI) sous reflux d'acryliques.

(VI) [cycle : Ar, S, H, Ar', H, CSAr, H, Ar'] —(CH_2=CH–R, Reflux)→ (VII) [cycle : Ar, S, H, H, H, R, H, Ar']

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$ Ar' = C_6H_5 R = CN, $COOCH_3$, $COCH_3$, CHO

Ar = p-ClC_6H_4 Ar' = C_6H_5 R = CN, $COOCH_3$

2. Dans le cas des halogénures d'alkylmagnésium (ou lithium) les hydrolyses effectuées comme précédemment ne permettent d'isoler ni la thiocétone aminée (IV), ni la thiocétone éthylénique. Nous obtenons des huiles bleues peu stables dont la structure est actuellement à l'étude. La présence de la thiocétone aminée dans le milieu réactionnel a cependant été mise en évidence par addition d'acrylate de méthyle à — 80°C après hydrolyse.



(*) Séance du 18 décembre 1978.

[1] J. P. PRADERE, G. BOUET et H. QUINIOU, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3471.
[2] T. KARAKASA et S. MOTOKI, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 4147.

Laboratoire de Chimie organique II,
2, *rue de la Houssinière*, 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'hydratation initiale du silicate tricalcique par spectrométrie de photo-électrons.* Note (*) de **Jean-Hugues Thomassin, Micheline Regourd, Patrick Baillif** et **Jean-Claude Touray,** présentée par André Guinier.

La spectrométrie de photo-électrons révèle des transformations à la surface des grains de silicate tricalcique dès les premiers instants de l'hydratation. Ces modifications sont mises en évidence par un changement de l'environnement des ions silicium et une variation du rapport Ca/Si.

X-ray photo-electron spectrometry reveals transformations of the surface of tricalcium silicate grains from very early ages of hydration. These modifications have been evidenced by a change in the environment of silicon ions and a variation of the ratio Ca/Si.

L'hydratation initiale du silicate tricalcique, constituant principal du ciment Portland, n'est pas encore complètement élucidée. La nature des hydrates qui se forment dès les premières minutes et l'évolution du système $Ca_3SiO_5 + H_2O$ continuent à partager les chercheurs [1]. L'hydratation précoce du silicate tricalcique est une réaction superficielle.

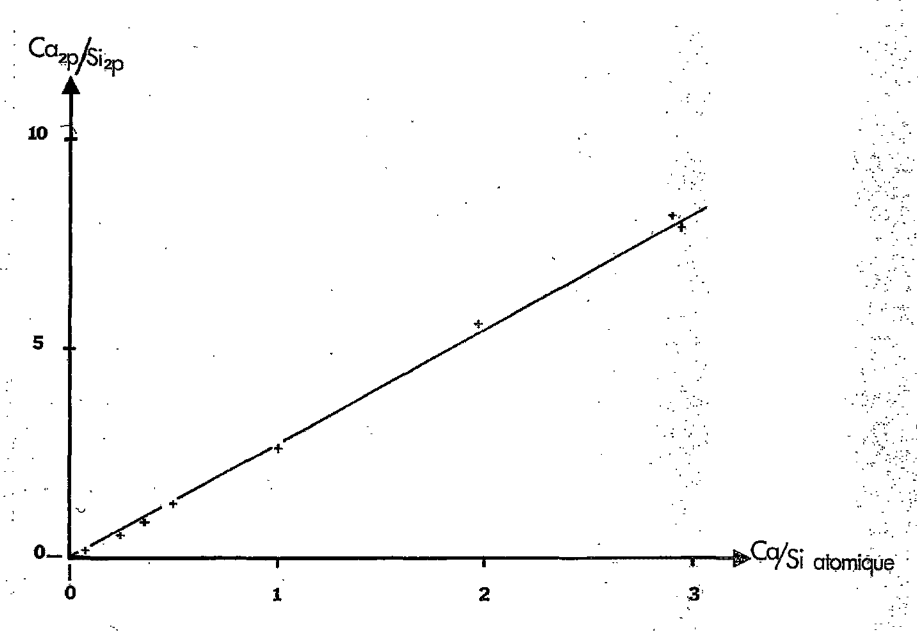


Fig. 1. — Courbe d'étalonnage du rapport Ca_{2p}/Si_{2p} en fonction de la composition chimique de verres silicatés et des silicates $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 et Ca_3SiO_5.

Nous avons tenté son étude par la spectrométrie de photo-électrons qui a déjà apporté des résultats positifs dans l'étude de la dissolution des silicates comme la forstérite Mg_2SiO_4 [2].

L'évolution des processus réactionnels entre Ca_3SiO_5 et H_2O a été suivie dans une série de pâtes de rapport pondéral eau/solide = 0,5. A l'échéance choisie, allant de 5 s environ à 4 h, l'hydratation a été bloquée par addition d'acétone puis séchage à l'air.

L'appareil utilisé est un spectromètre « AEI.ES 200 » muni d'une source de rayons X à anticathode de magnésium. Les échantillons sont fixés sur un support adhésif conducteur. La surface de poudre analysée est comprise entre 0,5 et 1 cm².

Afin de pouvoir déterminer la valeur du rapport Ca/Si dans les silicates hydratés de formule générale C-S-H ($C = x\,CaO$, $S = y\,SiO_2$, $H = z\,H_2O$), une courbe d'étalonnage a été tracée à partir des rapports des surfaces des pics Ca_{2p} et Si_{2p} du spectre de photoélectrons et des rapports atomiques Ca/Si déterminés par analyse chimique (*fig.* 1). Les étalons sont des silicates et des verres artificiels silicatés. La variation des résultats, calculée sur plusieurs prélèvements d'un même échantillon de Ca_3SiO_5, est inférieure à 5 %.

Les résultats de l'hydratation de Ca_3SiO_5 sont présentés sous la forme d'une courbe cinétique (*fig.* 2). La variation du rapport Ca/Si au cours de la période allant de 5 s environ

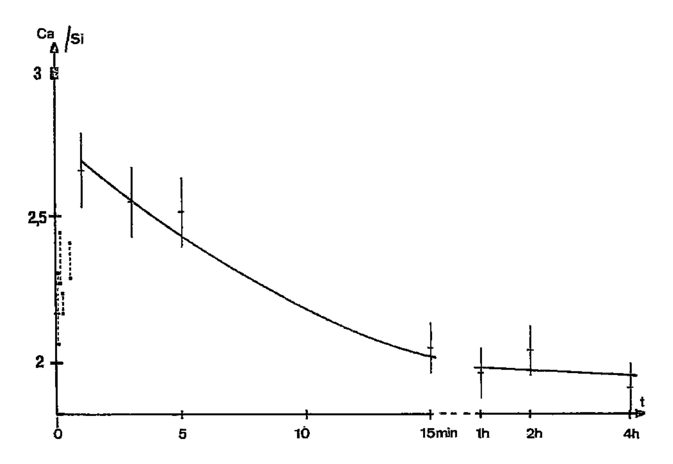


Fig. 2. — Variation du rapport Ca/Si de Ca_3SiO_5 en fonction du temps d'hydratation.

à 5 mn atteste l'importance des perturbations à la surface des grains. Dès 5 s, des changements significatifs sont observés sur la raie Si_{2p} : largeur à mi-hauteur d'une part, différence δ entre les énergies cinétiques des électrons Ca_{2p} et Si_{2p}, Si_{2p} et O_{2s} d'autre part :

Tableau

Temps	δCa_{2p}-Si_{2p} (eV)	δSi_{2p}-O_{2s} (eV)	Largeur à mi-hauteur de Si_{2p} (mm)
0..................	$245,7 \pm 0,2$	$429,7 \pm 0,2$	$25,0 \pm 0,5$
5 s................	$245,0 \pm 0,2$	$429,3 \pm 0,2$	$28,5 \pm 0,5$

Les valeurs des δ et la largeur de la raie Si_{2p} restent constantes de 5 s à 4 h.

Interprétation des résultats. — Les données de la spectrométrie de photo-électrons indiquent le développement superficiel, très rapide, de phases hydratées à rapport Ca/Si inférieur à 3. Le premier hydrate détecté à 5 s dans notre étude ne correspond donc pas à un hydrate de formule $Ca_3SiO_5\,n\,H_2O$ qui se formerait directement par introduction de molécules d'eau dans le réseau cristallin du silicate anhydre.

Nous pouvons supposer, dans un premier temps et en milieu confiné, une dissolution de Ca_3SiO_5 suivant un mécanisme d'échange d'ions entre les protons de la solution et les ions Ca^{2+} du cristal. A l'interface solide-liquide coexistent les ions $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$ et OH^-. Dès les premières secondes, la surface des grains de Ca_3SiO_5 s'appauvrit en calcium (*fig.* 2). L'épaisseur de la zone perturbée, de composition assez irrégulière, est inférieure à la profondeur d'analyse de la spectrométrie de photo-électrons. A partir d'un modèle à deux couches et d'une valeur moyenne du rapport Ca/Si voisine de l'unité dans l'hydrate [1], cette épaisseur pourrait être de l'ordre de 10 Å.

Le stade suivant de l'hydratation se manifeste par une augmentation du rapport Ca/Si. A l'échéance d'1 mn sur la courbe de la figure 2 correspondrait la fixation d'ions Ca^{2+} par le premier hydrate, « C-S-H primordial métastable », et sa transformation en un second hydrate de rapport Ca/Si voisin de 2. Le développement du second hydrate atteindrait une épaisseur de l'ordre d'une soixantaine d'angströms, profondeur d'analyse de la méthode, aux environs de 15 mn. L'hypothèse de la chimisorption d'ions Ca^{2+} sur une surface enrichie en silicium, hypothèse déduite des mesures de potentiel ζ donnant une charge positive aux particules de Ca_3SiO_5 dans les premières minutes de l'hydratation [1] serait donc confirmée par spectrométrie de photo-électrons.

A partir de la quatrième heure, se produisent des réorganisations importantes à l'intérieur de la pellicule du second hydrate comme en atteste le changement de la forme du pic Si_{2p} dont la largeur à mi-hauteur se réduit de 28,5 à 24 mm. C'est à cette échéance que commencent à précipiter un troisième C-S-H, fibreux de rapport C/S < 2, et des cristaux hexagonaux de Ca $(OH)_2$. La restructuration du second hydrate correspond peut-être à la dimérisation totale des tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ en $(Si_2O_7)^{6-}$. Les mesures du degré de polymérisation des ions silicate par chromatographie en phase gazeuse après un traitement de trimethylsilylation ont caractérisé des monomères dans Ca_3SiO_5 et des dimères dans le C-S-H fibreux [1].

(*) Remise le 18 décembre 1978.

[1] J. Skalny, I. Jawed et H. F. W. Taylor, *World Cement Technology*, septembre 1978, p. 183-195.

[2] J. H. Thomassin, *Thèse 3e cycle*, Spécialité Géochimie, Orléans, 28 septembre 1977.

J.-H. T., P. B. et J.-C. T. : *Laboratoire de Géologie, Géochimie et Minéralogie appliquées, E.R.A. n° 601, U.E.R. Sciences, Université d'Orléans, 45045 Orléans Cedex;*

M. R. : *Département Microstructures, C.E.R.I.L.H., 23, rue de Cronstadt, 75015 Paris.*

CATALYSE. — *Influence de l'aluminium métallique sur la texture du nickel de Raney. Étude par physisorption d'azote et par spectroscopie électronique (ESCA).* Note (*) de **Jean-Pierre Candy, Pierre Fouilloux, Jacques C. Vedrine** et **Boris Imelik,** présentée par Paul Laffitte.

Nous montrons dans ce travail que la stabilité du nickel de Raney dépend de sa teneur en aluminium métallique. Une étude par ESCA permet de déduire que ce métal n'est pas localisé en surface mais à l'intérieur du matériau. L'aluminium, à l'état d'atomes métalliques ou de très petits agrégats, jouerait le rôle de promoteur de texture par stabilisation de la texture poreuse et cèderait une partie de ses électrons vers la matrice de nickel.

By nitrogen physisorption, Raney nickel thermal stability of the texture was shown to be greatly improved by the presence of metallic aluminium. Indeed the sintering mechanism was completely different for catalysts containing 2 and 4.7 percent of aluminium. In the former sample, the decrease of the specific surface area is produced by an increase of crystallite and pore sizes. In the latter sample the collapse of the texture does not modify the mean pore size and sintering should occur grain by grain. ESCA does not detect any aluminium in superficial layers but only in the depth of metal grains. Aluminium metal, in the state of atoms or of very small clusters, plays the role of a texture promoter by stabilizing the porous structure and very probably donates electrons to the nickel matrix.

On sait qu'il est actuellement possible de préparer des catalyseurs, de type Raney, ne contenant pratiquement pas d'alumine [1]. Par contre, il reste toujours de l'aluminium métallique à des teneurs qui varient avec le mode de préparation et on a pu montrer que la surface spécifique mesurée par la méthode de BET est proportionnelle à la teneur en aluminium restant [2]. A partir de cette constatation, on peut se demander si l'aluminium ne joue pas un rôle de promoteur de texture lors de la formation de l'éponge de nickel pendant la préparation du catalyseur par attaque à la soude de l'alliage NiAl. C'est à cette question que nous avons tenté de répondre en étudiant l'évolution de la texture, à deux teneurs différentes en aluminium métallique et en procédant à des analyses par ESCA dans différentes conditions.

Les échantillons sont conservés, après préparation dans la soude normale, puis lavés au moment de l'emploi jusqu'à neutralité et ensuite séchés à la température ambiante sous un vide de 10^{-5} Torr avant d'être portés à la température désirée. On procède alors aux mesures nécessaires pour obtenir les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote. Par contre, pour les expériences d'ESCA, la poudre est mise humide sous forme de pastille, congelée dans l'azote liquide et introduite le plus rapidement possible dans le spectromètre. La glace formée se sublime lentement pendant la mise sous vide et protège la surface du métal de l'oxydation comme on a pu l'observer à partir de l'énergie de liaison du nickel [3]. Le spectromètre ESCA utilisé est un « VG III Vacuum Generators » muni d'une chambre annexe de traitement.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide sont établies dans un appareil volumétrique conventionnel. Elles sont du type IV de la classification de Brunauer [4]. L'exploitation de la partie descendante de la boucle d'hystérésis nous permet de tracer, comme le montrent les figures 1 et 2, la surface cumulative des pores en fonction de leur rayon moyen $\bar{r}_p$ [5]. Pour le catalyseur à 4,7 p. cent d'aluminium métal, ce sont les rayons de pores compris entre 17 et 27 Å qui contribuent le plus à la surface spécifique (*fig.* 1). Le frittage par élévation de température ne fait pas varier le rayon moyen de pores. Le nickel de Raney étant constitué d'éponges poreuses dont les dimensions sont de l'ordre de la dizaine de microns, le frittage s'effectuerait donc par effondrement de la texture de grains entiers de métal qui perdraient leur porosité les uns après les autres.

Par contre, pour le catalyseur qui contient seulement 2 p. cent d'aluminium, la surface spécifique diminue par grossissement des particules et augmentation du rayon de pores comme on peut le voir sur la figure 2 (le rayon de pores passe de 30 à 40 Å). Il y a donc une très nette différence entre la stabilité thermique des deux catalyseurs et leur mécanisme de frittage. La poudre la plus riche en aluminium a la plus grande aire spécifique et la plus grande stabilité.

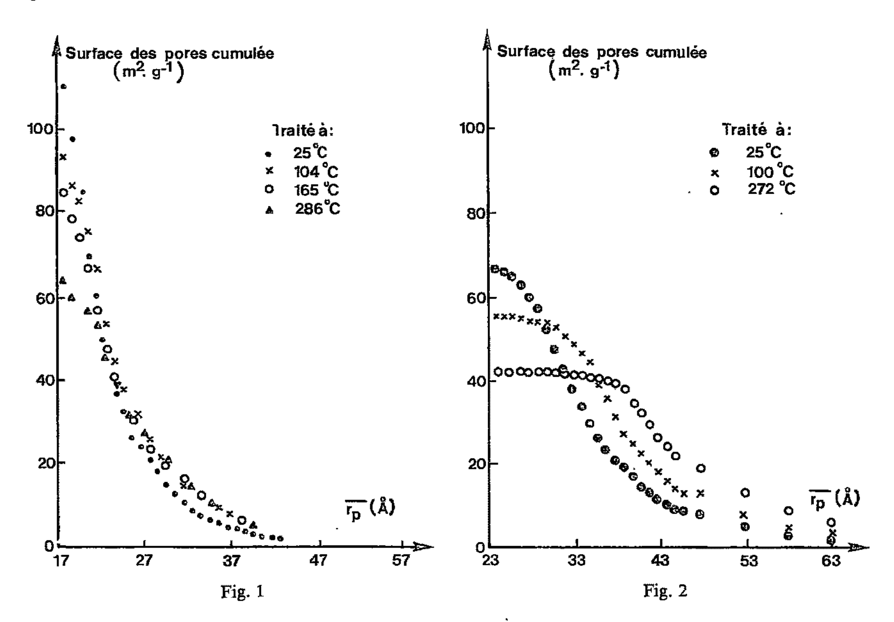


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Raney à 4,7 p. cent en aluminium métallique.
Fig. 2. — Raney à 2 p. cent en aluminium métallique.

L'ESCA est un méthode capable d'analyser qualitativement et quantitativement une épaisseur de 15 à 20 Å à la surface de l'échantillon [3]. Nous avons éprouvé seulement celui qui contient 4,7 p. cent d'aluminium préalablement séché *in situ* à 10^{-8} Torr. On détecte des raies très peu intenses du carbone (C 1 *s* : 285,1 eV) et de l'oxygène (O 1 *s* = 531,9 eV), provenant d'une légère contamination superficielle, en plus des raies intenses caractéristiques du nickel métallique $2p_{3/2}$, 3 *s* et 3 *p* localisées respectivement en énergie de liaison à 852,6, 110,8 et 66,6 eV [3]. De façon assez surprenante, on n'observe pas les raies de l'aluminium dans les couches superficielles de ce catalyseur qui en contient pourtant 4,7 p. cent globalement. Le chauffage à 200°C ne change rien à cet état de choses.

Nous avons opéré ensuite un décapage de 3 800 µA.mn par les ions Ar^+, dans la chambre annexe de traitement c'est-à-dire à l'intérieur même de l'appareil d'ESCA. Ceci permet d'enlever une couche que l'on peut très grossièrement estimer à environ 400 Å de métal [6]. Nous observons alors les raies de Al 2 *s*, Al 2 *p*, Ni 3 *s* et Ni 3 *p* à des énergies respectives de 118,6, 73,9, 110,9 et 66,6 eV. Il y a donc apparition de l'aluminium. Si l'on tient compte de la section efficace de chacun des métaux, l'intensité des pics correspond à 20 ± 5 p. cent d'aluminium et à 80 ± 5 p. cent de nickel en atomes, ce qui, en poids, donne respectivement

10 et 90 p. cent. Ce pourcentage est deux fois plus fort que celui, global, déterminé par analyse chimique. Ceci peut être expliqué par le fait que l'aluminium est situé à l'intérieur des grains du solide et que le décapage s'accompagne d'un chauffage important susceptible de faire migrer l'aluminium vers la surface. Il n'en reste pas moins que celui-ci est localisé au départ en profondeur dans les particules de nickel et non pas en surface.

Un second fait intéressant est que la position de la raie de l'aluminium correspond à une énergie de liaison de l'ordre de 2 eV plus élevée que celle du métal ([7], [8]). Ce déplacement est cependant légèrement inférieur à celui mesuré pour une combinaison de type aluminate [8]. D'autre part, nous avons montré par analyse chimique que l'aluminium était sous forme métallique [9] tandis que des mesures magnétiques établissaient que ce métal se comportait comme une solution solide dans la matrice de nickel [10]. Chaque atome d'aluminium donnerait 3 électrons au métal hôte. Il serait ainsi plus électropositif qu'à l'état massif, ce qui expliquerait le déplacement observé sur les raies ESCA.

En conclusion, l'aluminium à l'état d'atomes isolés ou de très petits agrégats (de telle façon que l'échange d'électrons avec le nickel puisse se faire) serait situé à une profondeur de plusieurs centaines d'angströms sous la surface. Il jouerait le rôle de promoteur de texture, c'est-à-dire qu'il favoriserait l'état de division du catalyseur en bloquant les pores en profondeur. De plus, le déplacement en énergie des raies ESCA de l'aluminium confirme les résultats des mesures d'aimantation à saturation, mesures qui montrent qu'il cède des électrons à la matrice de nickel en abaissant l'aimantation spécifique et qu'il est donc sous une forme très proche d'une solution solide.

(*) Remise le 18 décembre 1978.

[1] R. SASSOULAS et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 985.

[2] J. P. CANDY, P. FOUILLOUX, G. A. MARTIN, B. BLANC et B. IMELIK, *Second Int. Conf. on Fine Particles*, The Electrochem. Soc., 1974, p. 218.

[3] J. C. VÉDRINE, G. HOLLINGER et TRAN MINH DUC, *J. Phys. Chem.*, 82, 1978, p. 1515.

[4] S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Oxford University Press, London, 1953.

[5] B. IMELIK et F. ROSSETTI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 153.

[6] J. P. COAD et J. G. CUNNINGHAM, *J. Electron Spectr.*, 3, 1974, p. 435.

[7] T. FARRELL et R. D. NAYBOUR, *Nature Phys. Sc.*, 244, 1973, p. 14.

[8] V. I. NEFEDOV, V. S. URUSOV et M. M. KAKHANA, *Geokhimiya*, 1, 1972, p. 11.

[9] P. FOUILLOUX, G. A. MARTIN, A. J. RENOUPREZ, B. MORAWECK, B. IMELIK et M. PRETTRE, *J. Catalysis*, 25, 1972, p. 212.

[10] G. A. MARTIN et P. FOUILLOUX, *J. Catalysis*, 38, 1975, p. 231.

Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S.,
79, boulevard du 11-novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex.

CATALYSE. — *Méthanation des oxydes de carbone sur catalyseur Ni-MgO.* Note (*)
de **Robert Bardet** et **Yves Trambouze**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude de la méthanation des oxydes de carbone sur un catalyseur Ni-MgO, spécialement mis au point pour celle de CO_2, montre que le dioxyde de carbone réagit à plus basse température et plus vite que le monoxyde. Les énergies apparentes d'activation sont respectivement de 105 et 138 kJ.mole^{-1}.

A comparison between methanation of CO_2 and CO over Ni-MgO catalyst shows that the first is easier and faster than the second with apparent activation energies of respectively 105 *and* 138 *kJ.mol^{-1}. An explanation is the intermediate formation, in both cases, of Ni_4CO_{ads} species at room temperature with CO_2 and only at* 100°C *with CO. This formation would be the rate limiting step.*

Si la méthanation des oxydes de carbone est connue depuis Sabatier, si celle de CO a fait l'objet de très nombreuses publications (*voir* les mises au point [1] à [4]), l'hydrogénation de CO_2 a été très peu étudiée. Un regain d'intérêt pour cette dernière réaction s'observe depuis quelques années justifié par le fait que le dioxyde, dont les sources sont inépuisables, peut se substituer au monoxyde pour donner, en présence d'hydrogène, des liaisons C—H, C—C, voire C—O.

Il faut également souligner que les mécanismes de la méthanation aussi bien du monoxyde que du dioxyde de carbone, sont encore aujourd'hui très controversés (*loc. cit.* et [5]). Notre but est d'apporter une contribution à la connaissance de ces réactions, connaissance indispensable au développement de l'utilisation des oxydes de carbone, et plus particulièrement de CO_2, pour la formation de chaînes hydrocarbonées oxygénées ou non.

Notre première étude a consisté à mettre au point un catalyseur de méthanation, adapté à CO_2, à base de nickel et qui ne devait pas nécessairement être de même nature que celui habituellement utilisé pour CO. Nous avons en effet remarqué [6] que, pour CO_2, un support basique tel MgO donnait une meilleure activité que l'alumine, support classique du catalyseur de méthanation de l'oxyde de carbone, et, sur ce support, des groupements carbonates ont été observés par spectroscopie infrarouge aux températures de réaction.

Nous avons ensuite comparé l'hydrogénation de CO et CO_2 dans les conditions suivantes : catalyseur : 15 p. cent de nickel déposé sur MgO par imprégnation d'une solution de nitrate de nickel hexammine, S_{BET} 94 m^2.g^{-1}, S_{Ni} 140 m^2.g^{-1};

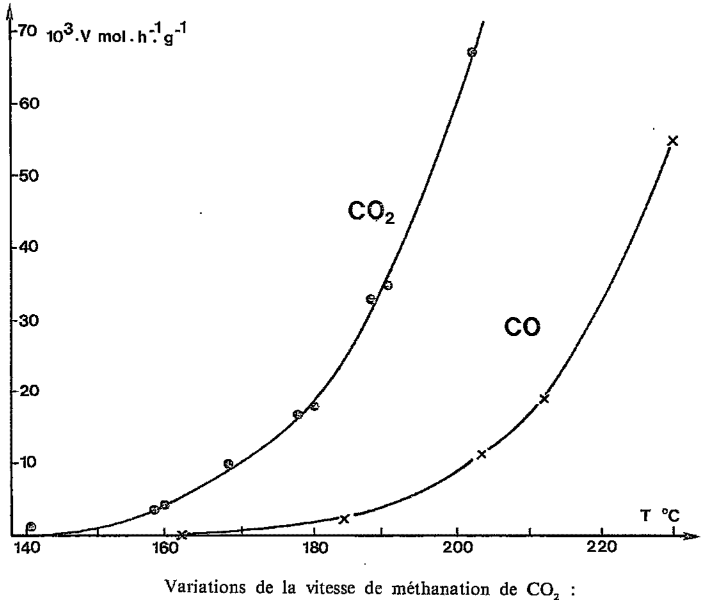
— activation : par 2 l.h^{-1} d'hydrogène en montée de température 4°.mn^{-1} et séjour d'une nuit à 600°C. Réaction : 2 l.h^{-1} d'un mélange H_2-CO_2 à 18,8 p. cent de CO_2 et H_2-CO à 15,2 p. cent de CO sur 75 mg de catalyseur dans un microréacteur dynamique différentiel à différentes températures. Dosages : chromatographie en phase gazeuse sur colonne « Carbosieve S » avec détecteur catharométrique.

La figure donne les résultats obtenus. Il apparaît que CO_2 réagit à plus basse température et plus rapidement que CO avec des énergies apparentes d'activation respectivement de 105 et 138 kJ.mol^{-1}. Natta [7] et Somorjai [8] avaient déjà observé les mêmes différences de comportement sur nickel et films de rhodium.

Les travaux de Martin et coll. [9] sur des catalyseurs Ni-SiO$_2$ permettent d'expliquer ces différences. Dans les deux cas, la méthanation ferait intervenir une série d'étapes intermédiaires dont l'une, probablement la première, donnerait une forme de CO adsorbé correspondant à la stœchiométrie Ni_4CO :

$$CO_2 + 5\,Ni \rightarrow Ni_4CO_{ads} + NiO_{ads},$$
$$CO + 4\,Ni \rightarrow Ni_4CO_{ads}.$$

Ce composé superficiel est décelé par spectroscopie infrarouge ([5], [8]) dès 20°C avec CO_2 et seulement à 100°C avec CO. L'existence d'une telle étape dans le processus d'hydrogénation n'a pas été démontrée directement, mais nous pensons que les résultats que nous venons d'exposer militent en sa faveur. Ils montrent par ailleurs que l'hydrogénation



Variations de la vitesse de méthanation de CO_2 : —·— et de CO : — × — en fonction de la température.

de CO_2 ne se ramène pas simplement à celle de CO préalablement obtenu par réduction comme cela a été et est parfois encore admis [2], la formation de Ni-O_{ads} devant jouer un rôle important dans le processus.

En effet, si la méthanation de CO_2 n'était que la simple hydrogénation du CO préalablement formé, la vitesse serait la même dans les deux cas, voire même inférieure avec CO_2 si l'étape de réduction était plus lente. De plus, de petites quantités de CO ajoutées au CO_2 inhibent totalement la méthanation de ce dernier probablement parce que le CO qui s'adsorbe plus fortement empêche l'adsorption dissociante de CO_2. Il faut encore signaler que l'hydrogénation de CO_2 en méthane est très sélective alors que celle de CO, dans les mêmes conditions, donne des quantités non négligeables d'alcanes légers. Enfin les groupements carbonates signalés plus haut ne sont peut être pas étrangers à ces différences de comportement.

Une étude cinétique complète de ces deux réactions est en cours; elle devrait nous permettre d'apporter quelques lumières supplémentaires sur des réactions naguère considérées simples et qui se révèlent en fait extrêmement complexes.

(*) Remise le 13 novembre 1978; acceptée, après révision, le 8 janvier 1979.

[1] P. H. Emmett, *Catalysis*, IV, 1956, p. 473.

[2] G. A. Mills et F. W. Steffgen, *Catalysis Reviews*, 8, 1974, p. 178.

[3] L. SEGLIN, *Adv. Chem. Ser.*, 146, 1975, A.C.S., éd., Washington.
[4] M. A. VANNICE, *Catalysis Reviews*, 14, 1976, p. 153.
[5] M. PRIMET, G. A. MARTIN et J. A. DALMON, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 25.
[6] R. BARDET, M. PERRIN, M. PRIMET et Y. TRAMBOUZE, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 1079.
[7] J. NICOLAI, M. D'HONT et J. C. JUNGERS, *Bull. Soc. chim. belges*, 55, 1946, p. 160.
[8] B. A. SEXTON et G. A. SOMORJAI, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 167.
[9] G. A. MARTIN, J. A. DALMON et M. PRIMET, *J. Catal.*, 53, 1978, p. 321; J. A. DALMON et G. A. MARTIN, *J. Chem. Soc.* (à paraître).

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne.

CATALYSE. — *Codimérisation « cyclodiène-1.3 + éthylène » catalysée par des entités ioniques à base de nickel et d'aminophosphines greffées sur supports polymériques styréniques.* Note (*) de **Xavier Cochet, André Mortreux** et **Francis Petit,** présentée par Paul Laffitte.

La réaction de codimérisation « cyclodiène-1.3 + éthylène » est catalysée en milieu polaire, à 80°C, à l'aide du système Ni $(COD\text{-}1.5)_2/L/AlEt_2Cl$, où L est une aminophosphine supportée sur un support styrénique de grande aire spécifique peu réticulé.

The catalytic codimerization "1,3-cyclodiene-ethylene" giving selectively 4-vinyl-cyclenes is carried out in polar solvants with the system $Ni(COD)_2/EtAlCl_2/L$ *(supported aminophosphine). The best results are obtained when L is a methylaminophosphine grafted on a highly porous styrene-2 p. cent divinylbenzene copolymer. In contrast with the results obtained in homogeneous catalysis, the relative stability of the catalytic species allows several recharges without noticeable loss of activity.*

INTRODUCTION. — La réaction de codimérisation « cyclodiène-1.3 + éthylène » conduisant à des vinyl-3 cyclènes est catalysée par des combinaisons génératrices de l'entité $(NiHL)^+$ telles que « Ni_0 » + L + $AlEt_xCl_{3-x}$ ([1], [2]). Leur optimisation a montré que dès — 25°C l'emploi du chlorure de diéthylaluminium dans le rapport Al/Ni = 4 et de coordinats L du type aminophosphine (L/Ni = 1) permettait l'obtention en milieu polaire de catalyseurs peu isomérisants et très actifs [3] :

$$\text{cyclo-}(CH_2)_n\text{-diène} + C_2H_4 \xrightarrow[-25°C<T<80°C]{(NiHL)^+} \text{vinyl-}(CH_2)_n\text{-cyclène}$$

$$n = 2,3,4 \qquad L = \emptyset_x P(N\langle^{Et}_{Et})_{3-x} \quad (x = 0,1,2)$$

Par suite, nous nous sommes attachés à synthétiser de tels coordinats greffés sur des supports polymériques styréniques, plus ou moins réticulés par du divinylbenzène, afin de les éprouver en catalyse homogène supportée.

SYNTHÈSE DES AMINOPHOSPHINES SUPPORTÉES. — L'addition en milieu basique d'aminophénols à des résines styréniques de grande aire spécifique (750 m²/g) préalablement chlorométhylées [4] permet d'obtenir des amines secondaires greffées. L'action de chlorodiphénylphosphine donne finalement les coordinats recherchés [5].

Quatre aminophosphines supportées sur résine de Merrifield, réticulée à 2 p. cent, possédant chacune un groupe alkyle R différent ($R = CH_3$, C_4H_9, C_6H_5 et $CH_2C_6H_5$) et ayant des teneurs en phosphore respectivement égales à 1,7, 0,55, 0,6 et 0,5 mMoles/g de support ont d'abord été synthétisées.

$$\text{(P)}\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[SnCl_4]{CH_3OCH_2Cl} \text{(P)}\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{NaO\text{-}C_6H_4\text{-}NHR} \text{(P)}\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}NHR \xrightarrow[-HCl]{P\emptyset_2Cl} \text{(P)}\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2O\text{-}C_6H_4\text{-}N(R)P\emptyset_2$$

Une méthylaminophosphine à 0,50 mMoles de P/g de support greffée sur résine « Amberlite XAD-4 » réticulée à 50 p. cent a aussi été préparée.

TESTS CATALYTIQUES. — Ils ont été réalisés dans un autoclave de 300 cm³ en acier inoxydable muni d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporteur. A la température ambiante on introduit sous azote 110 mg (0,2 mMole) de Ni $(COD)_2$, 33 cm³ de solvant ($C_6H_5CH_3$ ou CH_2Cl_2) et 2 g d'heptane, la phosphine greffée en quantité telle que L/Ni = 1 puis 0,2 cm³ de $AlEt_2Cl$ (0,8 mMoles) et 4 g de cyclohexadiène-1.3 (50 mMoles). Une fois la charge en éthylène effectuée (6 atm), on porte la bombe à 80°C et on suit l'évolution de la réaction par prises périodiques d'échantillon liquide que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne capillaire de 50 m garnie de squalane, l'heptane servant d'étalon interne. Le tableau I révèle que seule la combinaison catalytique à base de l'aminophosphine la moins encombrée (R = CH_3), réticulée à 2 p. cent est très active.

TABLEAU I

R	CH_3 (a)	CH_3 (b)	C_4H_9 (a)	C_6H_5 (a)	$CH_2C_6H_5$ (a)
Teneur en phosphore (mMole/g)......	1,7	0,5	0,55	0,6	0,5
TN_0 (h^{-1}) (c)........................	50 400	240	500	100	100

(a) support : résine « Merrifield » réticulée à 20 p. cent, macroporeuse (d_p = 160 Å); (b) support : résine « Amberlite XAD4 » réticulée à 50 p. cent (d_p = 50 Å); (c) moles transformées par heure et par mole de nickel.

En outre, les résultats consignés dans le tableau II correspondant à une étude de la vitesse initiale de codimérisation en fonction du rapport L/Ni, obtenus à partir de la méthylaminophosphine polymérique réticulée à 2 p. cent, montrent sans ambiguïté que le « turn-over » initial TN_0 est maximal pour un rapport molaire P/Ni = 2.

TABLEAU II (a)

L/Ni.........	0	1	2	3	3,3
TN_0 (h^{-1}).........	0	50 400	75 600	36 000	25 000

(a) Conditions identiques à celles décrites précédemment; le rapport L/Ni est ajusté par variation de la quantité d'aminophosphine supportée introduite. En catalyse homogène supportée, l'espèce catalytique la plus active pourrait donc être du type $(NiHL_2)^+$. Cette supposition reste néanmoins hypothétique car malgré sa relative stabilité à l'air, toute tentative ayant trait à son isolement a toujours échoué.

Comme Pittman [6], nous constatons de plus que les résines poreuses les moins réticulées sont les plus performantes (*cf.* tableau I) car en phase liquide elles se déforment probablement par gonflement de leurs pores et de leurs canaux intersticiels. L'accessibilité à l'entité catalytique greffée des substrats hydrocarbonés est donc facilitée et la réaction de codimérisation s'en trouve par suite favorisée.

CONCLUSION. — La réaction de codimérisation « cyclodiène conjugué + C_2H_4 » peut-être catalysée à l'aide du système « Ni $(COD)_2$ + 4 $AlEt_2Cl$ + L où L est une méthylaminophosphine greffée sur un polymère styrénique peu réticulé. Quoique présentant une activité inférieure à celle de leurs homologues homogènes, ces combinaisons catalytiques se révèlent cependant moins sensibles à l'oxygène et présentent donc un intérêt certain puisqu'elles peuvent donner lieu à un plus grand nombre de recharges.

(*) Remise le 18 décembre 1978; acceptée, après révision, le 8 janvier 1979.

[1] B. Bogdanovic, B. Henc, B. Meister, H. Pauling et G. Wilke, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 11, 1972, p. 1023.

[2] R. G. Miller, T. J. Kealy et A. L. Barnet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3756.

[3] G. Peiffer, X. Cochet et F. Petit, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1979 (sous presse).

[4] K. W. Pepper, H. M. Paisley et M. A. Young, *J. Chem. Soc.*, 833, 1950, p. 4104.

[5] J. Grimblot, J. P. Bonnelle, A. Mortreux et F. Petit, *Inorg. Chim. Acta* (sous presse).

[6] C. U. Pittman, L. R. Smith et R. M. Hanes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 1749.

Laboratoire de Chimie organique appliquée, E.R.A., C.N.R.S. 458,
E.N.S.C.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la correction de chute ohmique sur la précision des mesures d'impédances des électrodes semi-conductrices.* Note (*) de **Jean-Lou Sculfort** et **Anne-Marie Baticle**, transmise par Paul Caro.

L'influence de la correction de la résistance des parties non perturbées de l'électrolyte et de l'électrode semi-conductrice dans les mesures d'impédances de l'interface électrode solution a été chiffrée. Une méthode donnant une valeur précise de cette résistance a été explicitée.

The influence of correction of ohmic drop was determined by the impedance measurements for system semi-conductor-electrolyte. One method is shown to obtain a precise value of the ohmic drop.

Les mesures d'impédances restent un moyen privilégié de connaître l'interface électrode semi-conductrice - solution. Si l'on considère que l'électrode n'est le siège d'aucune réaction électrochimique parasite, c'est-à-dire si l'on se place dans un domaine de polarisation pour lequel l'électrode est idéalement polarisable, le schéma électrique équivalent à l'interface est celui de Brattain [1] représenté à la figure 1.

Lorsque l'on impose à cette électrode une perturbation sinusoïdale de fréquence $F=2\pi/\omega$ et d'amplitude suffisamment faible pour respecter les conditions de linéarité ($v=5$ mV), la réponse de la cellule d'électrolyse est équivalente à une impédance que l'on peut déterminer en mesurant les éléments en phase et en quadrature de phase avec la perturbation. Si l'on collecte le courant à l'aide d'une contre électrode suffisamment grande, on n'observera uniquement l'impédance de l'interface électrode semi-conductrice - solution.

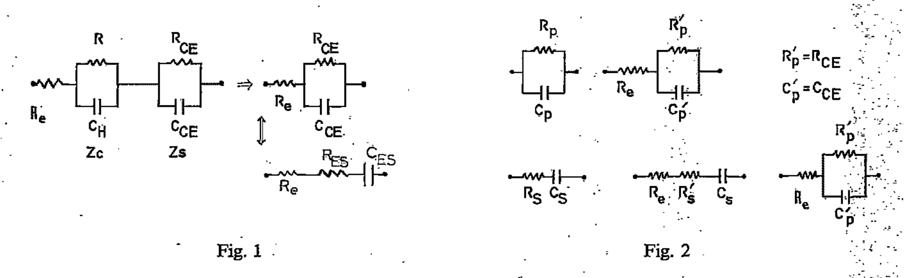


Fig. 1. — Schéma électrique équivalent à l'interface électrode semi-conductrice - solution.
Fig. 2. — Impédance mesurée par le détecteur de phase programmé.

Le semi-conducteur présente une impédance Z_s dans sa partie perturbée. Cette impédance est représentée par une capacité, conséquence de l'existence de la couche de charge d'espace du semi-conducteur. Bien que l'électrode soit considérée comme idéalement polarisable, cette capacité n'est pas pure; l'impédance doit se représenter sous forme d'un schéma électrique parallèle ou série avec une résistance de fuite (R_{CE}) très grande en parallèle sur C_{CE} ou très petite (R_{ES}) en série sur C_{ES} (*fig.* 1). Le déphasage série reste très proche mais inférieur à 90° (il est compris entre 80 et 85° pour la plupart des semi-conducteurs) tant que d'autres réactions ne perturbent pas l'interface. Ceci implique que C_{ES} reste très proche de C_{CE}.

L'électrolyte présente une impédance Z_C, en série avec Z_S, due à la couche double dans l'électrolyte. Cette impédance se réduit à la capacité de la couche d'Helmholtz C_H si la concentration de l'électrolyte est suffisamment élevée ce qui sera notre cas ($C \geqq 0{,}5$ M).

Cette capacité présente en parallèle une résistance de fuite R très grande; très supérieure à R_{CE}, il est possible de chiffrer sa valeur en courant continu : $R \simeq 10^8\ \Omega$.

Les parties non perturbées de l'électrolyte et du semi-conducteur présentent une résistance en série avec ces impédances, appelée résistance de chute ohmique et notée R_e.

L'impédance due à la couche double dans l'électrolyte est négligeable devant celle du semi-conducteur. La capacité C_H, indépendante de la fréquence, reste très supérieure à C_{CE} tant que la densité des porteurs de charges est faible ($n \leqq 10^{18}\ cm^{-3}$) et que la constante diélectrique n'est point trop élevée dans le semi-conducteur ($\varepsilon_r \simeq 10$) [2].

La réponse à la perturbation sinusoïdale sera donc une impédance qui représentera fidèlement les variations de l'interface électrode-solution. Il est alors possible d'obtenir

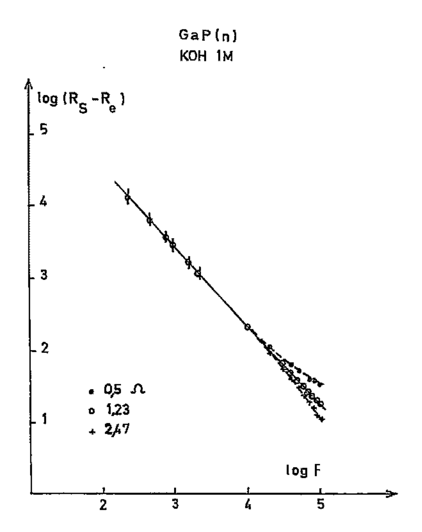


Fig. 3. — Influence de R_e sur les courbes $\log(R_s - R_e) = f(\log F)$.

avec une grande précision la capacité de charge d'espace du semi-conducteur si l'on sait corriger très précisement la résistance R_e. Il est à noter que ce schéma suppose qu'il n'existe pas d'états en surface; dans le cas contraire il convient d'utiliser un schéma électrique équivalent plus complexe [3], [4].

Expérimentalement nous surimposons la perturbation sinusoïdale à une polarisation continuement et lentement variable de l'électrode. La variation de cette dernière, régulée par un potensiostat rapide, est suffisamment lente pour que les mesures d'impédance ne soient pas perturbées. L'impédance est mesurée dans un domaine de polarisation pour lequel l'électrode est considérée comme idéalement polarisable ($i \leqq 10^{-6}\ A.cm^{-2}$). La fréquence varie entre 0,02 et 100 kHz.

Entre 0,02 et 5 kHz « basses fréquences », la perturbation est appliquée sous forme de tension, d'amplitude 5 mV [4]. Entre 5 et 100 kHz « hautes fréquences », elle est appliquée sous forme d'un courant d'amplitude telle que la variation de polarisation reste inférieure à 5 mV [4]. La réponse de la cellule est mesurée à l'aide d'un détecteur de phase programmée, de marque « PAR 129 A », donnant simultanément sur un enregistreur (2 Y – X) 2 FAM Hewlett-Packard, les composantes en phase et en quadrature de phase avec la perturbation.

Aux basses fréquences les grandeurs enregistrées sont proportionnelles à ωC_p et $1/R_p$ (*fig.* 2) et l'on corrige la chute ohmique à l'aide d'un système Fabelle [5]. Aux hautes fréquences, les grandeurs enregistrées sont proportionnelles à R_s et à $1/\omega C_s$ et la résistance de chute ohmique est corrigée par l'intermédiaire d'un pont de correction de type Sauty [6].

La précision obtenue sur les termes de l'impédance de l'interface dépend essentiellement de la précision dans la correction de R_e.

La résistance R_e est évaluée approximativement à partir des mesures à hautes fréquences, en extrapolant à fréquence infinie la tension de déséquilibre du pont en phase avec la perturbation (mesure de R_S). En effet quand la fréquence devient très grande, l'impédance du semi-conducteur est négligeable (*fig.* 1).

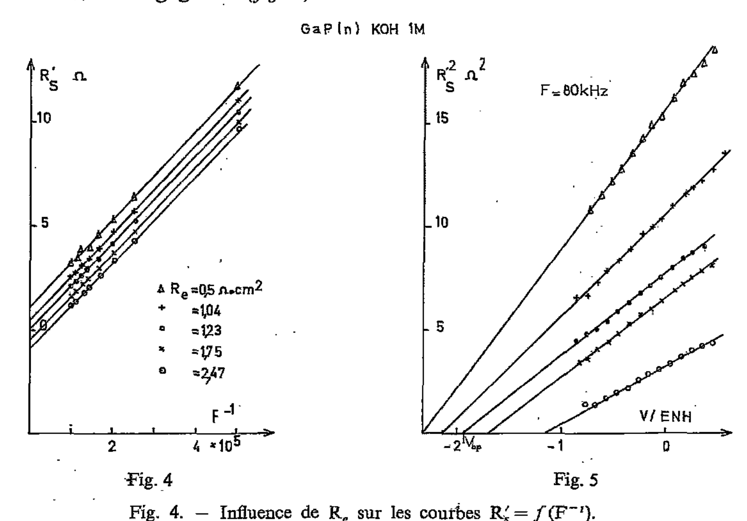


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 4. — Influence de R_e sur les courbes $R_s' = f(F^{-1})$.

Fig. 5. — Influence de la correction de chute ohmique sur la détermination du potentiel de bande plate à l'aide des courbes $R_s'^2 = f(V)$.

La correction de la chute ohmique se réalise expérimentalement en deux étapes. Dans un premier temps, on mesure pour certaines valeurs fixées du potentiel, les valeurs de R_S annulant la composante en phase avec le courant à hautes fréquences (entre 100 et 20 kHz). L'extrapolation à fréquence infinie de la courbe $R_S = f(F^{-1})$ donne une valeur approchée de R_e; notons que ces courbes ne sont pas vraiment linéaires; l'extrapolation à fréquence infinie est donc très contestable. Néanmoins les mesures sont réalisées à toute fréquence en corrigeant avec cette valeur de R_e. Cette valeur peut être supérieure ou inférieure à la résistance de chute ohmique réelle. En basses fréquences il faut utiliser une correction de chute ohmique inférieure à la valeur réelle pour éviter la mise en oscillation du système potensiostatique [7]. Dans un deuxième temps, en utilisant un ordinateur, on détermine par un calcul utilisant un « pas à pas sur R_e » les valeurs de la résistance série $R_S' = R_S - R_e$.

R_S' est très faible mais il est fonction de la fréquence de la perturbation. Généralement on admet que cette variation est du type $R_S' = a F^n + b$ [8]. Lorsque la correction de R_e est parfaite l'impédance à fréquence infinie de l'interface est nulle et la courbe $R_S' = f(F^n)$ doit être une droite passant par l'origine (*fig.* 2); en effet dans ce cas, si la correction de R_e est parfaite, l'extrapolation à fréquence infinie de l'impédance doit être nulle.

Pour pouvoir déterminer la véritable valeur de R_e il faut donc exprimer les variations expérimentales de log $(R_S-R_e)=f$ (log F); ces courbes sont linéaires et de pente n dans un large domaine de fréquences si l'on a introduit dans le calcul la bonne valeur de R_e.

Donc, lorsque la courbe $\log R'_s = n \log F$ est linéaire (*fig.* 3) et que la droite $R'_S = a F^n$ (*fig.* 4) passe par l'origine, nous obtenons la valeur de R_e la plus probable. Cette méthode expérimentale associée au calcul sur ordinateur permet d'obtenir R_e avec une précision de l'ordre de 1/100.

Une mauvaise détermination de R_e peut entrainer des erreurs importantes sur les éléments de l'impédance de l'interface. Ainsi certaines électrodes semi-conductrices présentent un comportement particulier en fonction de la fréquence. Les composantes en phase et en quadrature de phase ne sont pas indépendantes conformément aux relations de Kramers Kronig; Récemment Gomes et ses collaborateurs [9] ont repris ces calculs en les appliquant aux comportements d'électrodes semi-conductrices. C'est ainsi que nous avons observé que les courbes $C_p'^{-2}=f(V)$ sont linéaires pour toute fréquence; les pentes varient mais les droites concourrent en un même point de l'axe des potentiels (comportement d'électrodes telles que GaP, InP, ...). Si ces électrodes obéissent aux relations de Kramers Kronig, les courbes $R_S'^2=f(V)$ doivent être également linéaires pour toute fréquence. Dans ce cas, les droites doivent concourrir au même point de l'axe des potentiels que celui obtenu sur les courbes de capacités. Sur la figure 5 on a représenté diverses courbes de $R_S'^2$ en fonction du potentiel appliqué. Ces courbes sont linéaires mais le potentiel extrapolé est très différent selon la correction de R_e. Cette valeur du potentiel représentant à kT/e près le potentiel de bande plate du semi-conducteur [9], la correction de la résistance de chute ohmique présente un très grand intérêt.

(*) Remise le 9 octobre 1978 et acceptée après révision le 18 décembre 1978.

[1] N. H. Brattain et P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 574.
[2] Yu. Pleskov et V. A. Myamlin, *Electrochemistry of Semi-Conductors*, Plenum press, New York, 1967.
[3] C. E. Sah et D. H. Eaton, *Solid State Electronic*, 16, 1973, p. 841.
[4] J. L. Sculfort, *Thèse doctorat d'État*, Paris, 1976.
[5] C. Lamy et P. Malaterre, *J. Electrochem. Soc.*, 32, 1971, p. 137.
[6] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 58, 1964, p. 9.
[7] C. Lamy et C. Hermann, *Electronanal. Chem.*, 59, 1975, p. 113.
[8] R. L. van Meirghaegue, E. C. Dutoit, F. Cardon et W. P. Gomes, *Electrochimica Acta*, 20, 1975, p. 995.
[9] A. J. Madou, F. Cardon et W. P. Gomes, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 1623.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation du cumyl-baryum et du cumyl-strontium, nouveaux amorceurs de polymérisation anionique.* Note (*) de **Claude Mathis** et **Bernard François**, présentée par Georges Champetier.

Le cumyl-baryum et le cumyl-strontium sont préparés par réaction du méthylcumyl-éther sur du baryum et du strontium finement divisés en milieu de THF. Le λ_{max} de leur spectre d'absorption est situé respectivement à 338 et 335 nm. Ils constituent des amorceurs efficaces de la polymérisation anionique.

Cumyl-barium and cumyl-strontium are prepared in THF by reacting methylcumyl-ether on the corresponding finely divided metal. The λ_{max} of their absorption spectrum is 338 and 335 nm respectively. They are efficient initiators of anionic polymerization.

La polymérisation anionique a été largement étudiée et développée grâce à l'utilisation d'amorceurs organo-alcalins efficaces et facilement accessibles. Certains permettent de préparer des chaînes « vivantes » monocarbanioniques (cumylpotassium, organolithiens...), d'autres des chaînes α, ω-bicarbanioniques (naphtalène-sodium, tétramère « vivant » de l'α-méthylstyrène...).

La préparation d'amorceurs organoalcalino-terreux est plus difficile. Récemment des oligomères α, ω-bicarbanioniques de l'α-méthylstyrène et du styrène ont été obtenus avec le baryum et le strontium ([1], [2]); ce sont des amorceurs bien définis de chaînes bifonctionnelles ([3], [4]). Jusqu'à présent les amorceurs monofonctionnels efficaces dérivés du baryum ou du strontium, mis en œuvre dans les études du mécanisme de ce type de polymérisation anionique ([5], [6]), étaient soit des oligomères monocarbanioniques de l'α-méthylstyrène relativement mal définis ([1], [2], [5]), soit déjà des polymères vivants obtenus par étapes successives [6]. Les cumyl-baryum et strontium dont nous décrivons ici la synthèse et la caractérisation constituent par contre des amorceurs micromoléculaires efficaces et bien définis.

MÉTHODE de préparation. — Nous avons appliqué au baryum et au strontium la méthode décrite par Ziegler [7] pour la synthèse des cumyl-alcalins. Elle consiste à faire réagir le méthylcumyl-éther sur le métal en milieu éthéré.

$$2\,C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O-CH_3 + 2\,M \;\longrightarrow\; 2\,C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^-}}}}\;M^{2+}\;\bar{O}-CH_3 \quad (I)$$

$$\rightleftharpoons\; \left(C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C^-}}}}\right)_2 M^{2+} + (CH_3-O^-)_2M^{2+}$$

En présence d'un métal alcalinoterreux, la formation d'une espèce « mixte » I constituée d'un cumyle et d'un méthanolate associés à un même cation bivalent doit également être envisagée.

Le méthylcumyl-éther a été synthétisé à partir d'α-méthylstyrène et de méthanol en présence d'acide perchlorique [7]. Un rendement voisin de 70 % est obtenu après 2 jours

de réaction à 50°C. L'éther est d'abord purifié par distillation sous pression réduite. L'α-méthylstyrène résiduel (~ 0,5 %) est ensuite éliminé par réaction sur du sodium. L'éther, distillé sous vide poussé, est stocké en ampoules scellées et à basse température.

Le métal (baryum ou strontium) est utilisé sous forme d'une poudre préparée selon une technique déjà décrite [2].

La poudre métallique (~ 1 g) est dispersée dans 50 cm³ d'une solution de cumyléther dans le THF (3.10^{-2} M) dans un appareillage en verre scellé sous vide muni d'un filtre. Après 1 journée d'agitation la solution est filtrée dans une ampoule, munie d'un joint fragile qui est ensuite isolée par scellement.

La concentration en cumyl-baryum est de 9.10^{-3} M, soit un rendement d'environ 30 % par rapport au méthylcumyléther initial. L'éther en excès est éliminé par distillation et le cumyl-baryum redissous dans le THF pur.

Le cumyl-strontium est obtenu selon le même processus avec un rendement plus faible (~ 10 %).

Ces rendements ne sont donnés qu'à titre indicatif puisqu'ils dépendent de la quantité de métal introduit et du temps de réaction.

Caractérisation des cumyl-baryum et strontium. — La formation du carbanion cumyle est caractérisée par l'analyse des produits de réaction des cumyl-baryum et strontium sur l'eau, l'iodure de méthyle, le bromure de butyle normal et le diphényl-1.1 éthylène. Les produits formés sont respectivement le cumène, le méthyl-2-phényl-2 propane, le méthyl-2-phényl-2 hexane et le triphényl-1.1'.3 méthyl-3 butane. Ils ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse en utilisant comme référence les composés analogues préparés à partir du cumyl-potassium étudiés eux mêmes par spectrographie de masse.

La réaction du cumyl-éther sur le métal produit du méthanolate et du cumyle en quantité stœchiométrique. Quoique le méthanolate de baryum soit peu soluble dans le THF il convenait de vérifier l'absence de cet alcoolate dans la solution filtrée de cumyl-Ba ou Sr. Après réaction sur l'eau la solution a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (colonne de POEG 20 000). Aucune trace de méthanol n'a été trouvée. On peut donc exclure également la formation d'espèces « mixtes » I solubles.

Étude spectroscopique. — Les spectres d'absorption des cumyl-baryum et strontium ont été enregistrés à température ordinaire; le maximum d'absorption (λ_{max}) est situé à 338 nm pour le cumyl-baryum et à 335 nm pour le cumyl-strontium.

Ces valeurs sont à rapprocher de celles qui ont été publiées pour le cumyl-potassium [8] (λ_{max} = 338 nm) et le cumyl-césium (λ_{max} = 335 nm) [9].

Les produits d'addition d'un motif diphényl-1.1 éthylène (DPE) au cumyl-baryum et au cumyl-strontium dans le THF ont une bande d'absorption dont le λ_{max} est situé respectivement à 456 et 457 nm. Ces longueurs d'onde sont différentes de celles que nous avons déterminées pour le dimère bicarbanionique du DPE associé aux mêmes cations; λ_{max} = 450 nm pour le $DD^{2-}Ba^{2+}$ et λ_{max} = 432 nm pour le $DD^{2-}Sr^{2+}$.

Par addition de faibles quantités de styrène nous avons préparé des oligostyryl-baryum et strontium monocarbanioniques. Pour un degré de polymérisation correspondant à l'addition de 1,5 motif de styrène en moyenne par cumyl-baryum le λ_{max} est déplacé de 338 à 360 nm, valeur qui reste stable pour les plus hauts degrés de polymérisation. De même le λ_{max} du spectre du cumyl-strontium passe de 335 à 350 nm après addition de styrène. Ces λ_{max} sont les mêmes que ceux qui avaient été précédemment déterminés pour des polystyryl-baryum et strontium monocarbanioniques de degré de polymérisation plus élevés [2].

Même dans le domaine des petits oligomères le spectre d'absorption du carbanion styryle des molécules monocarbanioniques n'est donc pas influencé par la longueur de la chaîne.

Nous avons montré par ailleurs [2] qu'au contraire le spectre des oligomères α, ω-bicarbanioniques du styrène associés au baryum et au strontium varie considérablement avec le degré de polymérisation. Le résultat ci-dessus confirme donc que cette variation est bien liée à la nature bicarbanionique de la chaîne et aux interactions entre ces extrémités et non pas simplement à une influence directe des motifs monomère pénultièmes ou antépénultièmes.

D'autre part les premières données montrent que l'amorçage de la polymérisation du styrène est très rapide : pour un degré de polymérisation moyen de 17 et avec le cumylbaryum comme amorceur, aucun oligomère de DP $\leqslant 7$ n'a été détecté par chromatographie en phase gazeuse; l'analyse du produit en chromatographie liquide fournit une valeur de $M_w/M_n < 1{,}2$.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] L. Christmann-Lamande, C. Mathis et B. François, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 651.

[2] C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *J. Polym. Sc.*, Polym. Chem., éd., 16, 1978, p. 1285.

[3] C. Mathis, L. Christmann-Lamande, R. Nuffer et B. François, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 941.

[4] C. Mathis et B. François, *J. Polym. Sc.*, Polym. Chem., éd., 16, 1978, p. 1297.

[5] C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *Makromol. Chem.*, 176, 1975, p. 931.

[6] B. de Groof, M. van Beylen et M. Szwarc, *Makromol.*, 8, (4), 1975, p. 397.

[7] K. Ziegler et H. Dislich, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1107.

[8] R. A. Asami, M. Levy et M. Szwarc, *J. Chem. Soc.*, 361, 1962.

[9] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 612.

Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S.,
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude des modes normaux de vibration des deux isomères de rotation du chlorure de furoyle.* Note (*) de **Christiane Lahet, Lucette Bardet** et **Geneviève Cassanas**, présentée par René Lucas.

Le calcul des modes normaux de vibration dans le plan des deux isomères du chlorure de furoyle a été établi à partir d'un champ de force de valence donné. Les distributions d'énergie potentielle ainsi obtenues sont comparées aux attributions précédemment proposées.

Normal in plane coordinate calculations for the two isomers of furoyl chloride have been made from a set of force constants. The potential energy distributions are compared to attributions previously proposed.

Les spectres infrarouge et Raman ont permis, dans un article précédent [1], de mettre en évidence l'existence de deux isomères de rotation OO-*cis* et OO-*trans* du chlorure de furoyle et de proposer une attribution des fréquences de vibration. Un calcul de fréquences théoriques a été entrepris afin de préciser et compléter nos résultats expérimentaux.

Méthode de calcul. — Le calcul des modes normaux de vibration des deux isomères a été effectué par la méthode de Wilson en utilisant un champ de forces de valence généralisé modifié. La structure géométrique de la molécule n'étant pas connue, nous avons conservé, pour le squelette furannique, les paramètres de l'acide furoïque [2] et donné au groupement COCl (noté X) les valeurs géométriques suivantes :

r(C−X), 1,47 Å; r(C−Cl), 1,76 Å; r(C=O), 1,26 Å; < CCCl, 110°; < CC=O, 119°.

Le champ de force initial choisi a été la juxtaposition du champ de force du furanne déterminé par Scott [3] et de celui relatif au groupement COCl provenant de données bibliographiques [4].

Le calcul a été fait dans l'hypothèse d'un groupe de symétrie C_s pour chacun des deux isomères :

Cl, O, O — Isomère OO-*cis*   O, O, Cl — Isomère OO-*trans*

Résultats. — Les valeurs numériques des constantes de force principales obtenues après raffinement et rassemblées dans le tableau I sont celles pour lesquelles l'on obtient le meilleur accord entre les fréquences théoriques et les fréquences expérimentales.

L'attribution des fréquences fondamentales des vibrations planes des composés OO-*cis* et OO-*trans* est donnée par l'analyse des distributions d'énergie potentielle (tableaux II et III).

Discussion. — Le champ de forces proposé donne un bon accord entre les fréquences théoriques et les fréquences expérimentales. L'examen des distributions d'énergie potentielle permet de confirmer la majorité de nos résultats précédents [1] en montrant plus précisément les couplages des vibrations planes du noyau furannique et des mouvements de déformation δ CH; il apporte cependant quelques modifications aux attributions antérieures concernant les oscillations sensibles au substituant COCl :

1. Dans le domaine de fréquence 900-1 000 cm^{-1}, le calcul ne fait apparaître qu'une seule valeur : 933 cm^{-1} pour le composé OO-*cis* et 939 cm^{-1} pour le composé OO-*trans*, fréquences mettant en jeu principalement des vibrations planes du noyau. Les spectres

TABLEAU I

Constantes de force principales

Constantes de force de liaison (mdyn.Å^{-1})		Constantes de force angulaires (mdyn.Å rad^{-2})	
C_3-H	5,22	$C-C_3-H$	0,39
C_4-H	5,31	$C-C_4-H$	0,41
C_5-H	5,38	$C-C_5-H$	0,39
$C_2=C_3$	7,90	C_2-O-C_5	1,70
C_3-C_4	6,60	$O-C_2=C_3$	1,30
$C_4=C_5$	8,65	$O-C_4=C_5$	1,45
C_2-O	5,90	$C-C=C$	1,40
C_5-O	6,60	$O-C-C^*$	0,75
C_2-C^*	4,10	C_2-C^*-Cl	0,90
C^*-Cl	4,00	$C_2-C^*=O$	1,20
$C^*=O$	10,70		

C* représente l'atome de carbone du groupement COCl.

du chlorure de furoyle à l'état liquide présentent néanmoins dans cette région une autre bande se manifestant sous forme d'un épaulement à 910 cm^{-1}, que nous avions identifié à l'une des vibrations de déformation du noyau furannique : cet épaulement doit justifier une combinaison ou une harmonique de modes fondamentaux.

TABLEAU II

Distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) du chlorure de furoyle OO-cis

Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences calculées (cm^{-1})	D.E.P.
3 150	3 153	ν C_5H (97)
3 130	3 132	ν C_4H (97)
3 105	3 105	ν C_3H (98)
1 750	1 730	ν C=O (80)
1 565	1 565	ν $C_4=C_5$ (56) + δ CH (23)
1 460	1 483	ν $C_2=C_3$ (63)
1 384	1 406	ν CC (38) + ν CO (17) + δ CH (24)
1 255	1 269	ν CO (42) + δ CH (28) + δ_N (20)
1 233	1 221	ν_N (30) + ν CX (26) + δ_N (23) + δ CH (11)
1 162	1 152	ν_N (35) + δ_N (26) + δ CH (17)
1 083	1 057	δ CH (39) + ν_N (38)
1 020	1 009	δ CH (34) + ν_N (28) + δ_N (31)
955	933	δ_N (29) + ν_N (29) + δ CH (31)
888	889	ν_N (30) + δ_N (18) + δ CH (36)
830	816	ν CCl (33) + ν CX (16) + δ C=O (22) + δ CCl (15)
552	552	ν CX (37) + δ CCl (22) + δ_N (15)
431	431	δ C=O (45) + ν CCl (21) + δ CCl (18)
344	288	δ CX (38) + δ CCl (33)
185	144	δ CX (43) + δ CCl (30) + δ C=O (22)

Les contributions des vibrations (%) sont données entre parenthèses.
Seules les contributions supérieures à 10 % ont été prises en considération.
Les vibrations de valence du noyau ont été précisées pour les pourcentages supérieurs à 30 %.

2. Aucune contribution de la vibration ν CX n'apparaît aux fréquences calculées 933 et 939 cm^{-1}, comme nous l'avions proposé pour les fréquences expérimentales correspondantes 955 et 945 cm^{-1}. Par contre ce mouvement se manifeste à 1 221, 816 et 552 cm^{-1} pour l'isomère OO-*cis* et à 1 227, 836 et 529 cm^{-1} pour l'isomère OO-*trans*, résultats comparables à ceux de Volka et coll. [5] pour le 2-furonitrile et de Pouchan [6] pour le méthyl-2 furoate.

TABLEAU III

Distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) du chlorure de furoyle OO-trans

Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences calculées (cm^{-1})	D.E.P.
3 150	3 152	$\nu\, C_5H$ (97)
3 130	3 132	$\nu\, C_4H$ (97)
3 105	3 105	$\nu\, C_3H$ (98)
1 740	1 722	$\nu\, C{=}O$ (77)
1 559	1 565	$\nu\, C_4{=}C_5$ (60) + δ CH (23)
1 464	1 465	$\nu\, C_2{=}C_3$ (59)
1 391	1 410	ν_N CC (38) + ν_N CO (16) + δ CH (25)
1 261	1 279	ν_N CO (42) + δ CH (23) + δ_N (19)
1 233	1 227	ν_N (41) + ν CX (25) + δ CH (18)
1 157	1 151	ν_N (34) + δ_N (25) + δ CH (17)
1 083	1 067	ν_N (46) + δ CH (42)
1 028	1 005	δ CH (35) + ν_N (29) + δ_N (33)
945	939	δ_N (29) + ν_N (25) + δ CH (32)
890	890	ν_N (34) + δ_N (19) + δ CH (40)
814	836	ν CCl (29) + ν CX (19) + δ C=O (20) + δ CCl (15)
552	529	ν CX (32) + ν CCl (16) + δ CCl (23) + δ_N (15)
426	410	δ C=O (40) + ν CCl (17)
336	317	δ CCl (46) + δ CX (33)
185	137	δ CX (44) + δ C=O (25) + δ CCl (21)

3. Le mouvement de déformation δ CX, précédemment attribué à la forte raie Raman polarisée 552 cm^{-1}, est mis en évidence par la distribution d'énergie potentielle au niveau des deux plus basses fréquences calculées de type A'. La valeur élevée du rapport de dépolarisation de la raie située à 185 cm^{-1} dans nos spectres de diffusion nous avait conduits à l'attribuer seulement aux mouvements de type A'', γ CCl et γ CX; l'analyse théorique montre donc qu'une forte contribution de la vibration δ CX apparaît aussi à cette fréquence.

CONCLUSION. — Le calcul des modes normaux de vibration nous a permis de proposer un champ de force des modes de vibration dans le plan des isomères du chlorure de furoyle; la distribution d'énergie potentielle ainsi obtenue pour les deux composés nous a conduits à préciser nos résultats expérimentaux, tout en apportant quelques modifications à nos attributions précédentes.

(*) Remise le 17 juillet 1978, acceptée, après révision, le 8 janvier 1979.

[1] G. CASSANAS-FABRE et L. BARDET, *J. Mol. Struct.*, 25, 1975, p. 281.
[2] Th. H. GOODWIN et Ch. M. THOMSON, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 166.
[3] D. W. SCOTT, *J. Mol. Spectros.*, 37, 1971, p. 77.

[4] K. TANABE et S. SAEKI, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 1083.
[5] K. VOLKA, P. ADAMEK, I. STIBOR et Z. KSANDR, *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 397.
[6] C. POUCHAN, J. RAYMOND, H. SAUVAITRE et M. CHAILLET, *J. Mol. Struct.*, 21, 1974, p. 253.

C. L. : *Département pharmaceutique de Biophysique, Mathématiques et Informatique, Université Claude-Bernard, Unité des Sciences pharmaceutiques,* 8, *avenue Rockefeller,* 69373 *Lyon Cedex* 2;

L. B. et G. C. : *Laboratoire de Physique industrielle, Faculté de Pharmacie, avenue Charles-Flahault,* 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes du titane (IV) présentant deux coordinats σ-thiocyaniques.* Note (*) de **Jack Besançon** et **Dimitri Camboli,** transmise par Jean Tirouflet.

Synthèse de deux séries de complexes du titane (IV) de structure

$CpCp'Ti(NCS)_2$ et $Cp'_2Ti(NCS)_2$ ($Cp=\eta^5\text{-}C_5H_5$; $Cp'=\eta^5\text{-}C_5H_3RR'$).

A partir d'un complexe de la première série, on isole la structure « μ *oxo* » correspondante $(CpCp'TiNCS)_2O$.

Synthesis of two series of titanium (IV) complexes

$CpCp'Ti(NCS)_2$ *and* $Cp'_2Ti(NCS)_2$ ($Cp=\eta^5\text{-}C_5H_5$; $Cp'=\eta^5\text{-}C_5H_3RR'$)

were performed. Starting from a complex of the first series the corresponding « μ oxo » structure $(CpCp'TiNCS)_2O$ *was isolated.*

On connaît de nombreux complexes plan-carrés, tétraédriques ou octaédriques, du type $L_yM(CNS)_x$. Les groupements thiocyaniques CNS sont liés au métal M soit par le soufre, soit par l'azote, selon le caractère dur ou mou du métal et selon la nature du coordinat L.

On a également isolé et décrit quelques complexes thiocyaniques « pseudo-octaédriques » du titane (IV) de structure $M_2[Ti(NCS_6]$ et les alkoxo complexes qui en dérivent [1].

Par contre, dans la série des métallocènes, le nombre de complexes isolés se limite à quelques exemples : $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2M(NCS)_2$ (M = Ti, Zr, Hf) ([2], [3], [4]) et $Cp^2TiNCSCl$ [5].

Cette Note décrit la synthèse de complexes pseudohalogénés symétriques du titane (IV) portant un ou deux coordinats cyclopentadiényles substitués et correspondant respectivement aux structures **1** et **2**.

$$\begin{matrix} Cp & & NCS \\ & Ti & \\ Cp' & & NCS \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Cp' & & NCS \\ & Ti & \\ Cp' & & NCS \end{matrix}$$

1 (*a*, *b*, *c*, *d*) **2** (*a*, *b*, *e*, *f*).

$Cp=\eta^5-C_5H_5$;

$Cp' = a$: $\eta^5\text{-}C_5H_3CH_3-1CH(CH_3)_2-3$; b : $\eta^5\text{-}C_5H_4-CH(C_6H_5)_2$;

c : $\eta^5\text{-}C_5H_4CH(CH_3)C_6H_5$; d : $\eta^5\text{-}C_5H_3-CH_3-1CH(CH_3)_2-2$;

e : $\eta^5\text{-}C_5H_4-CH_3$; f : $\eta^5\text{-}C_5H_4-CH(CH_3)_2$.

Ces molécules doivent constituer par la suite une étape intermédiaire dans l'élaboration de structures du type CpCp'Ti (NCS) Cl présentant deux coordinats σ différents, halogène et pseudohalogène. Ces structures conduiraient d'ailleurs pour certaines d'entre-elles aux premiers couples de diastéréo-isomères racémiques halogéno pseudohalogéno du titane (IV).

L'accès aux complexes thiocyaniques symétriques du titane (IV) **1** et **2** a été réalisé selon un mode opératoire voisin de celui décrit par Giddings [4]. On oppose le dichlorure de titanocène convenable à un excès de thiocyanate de potassium solide en milieu acétonique. Le résidu obtenu en fin d'opération est repris par l'éther ou le benzène et lavé abondamment à l'eau pour éliminer les sels minéraux. Après séchage et évaporation, le résidu brun-rouge isolé est recristallisé dans le mélange benzène-hexane.

Cette méthode de synthèse donne des rendements très acceptables (tableau, colonne A). Cependant, à partir du dichlorure $CpCp'TiCl_2$ ($Cp' = b$), concurremment au produit attendu, on obtient un composé orangé fondant avec décomposition vers 204°C. Les résultats de la

microanalyse et la présence d'une bande de vibration infrarouge large et intense à 725 cm^{-1} permettent d'attribuer à ce complexe la structure « μ *oxo* » **3**.

```
Cp       SCN NCS       Cp
   \Ti /          \ Ti /
Cp'/     \   O   /     \Cp'
```

3

On sait, en effet, que pour de telles structures ([3], [4], [6], [7]), on trouve une bande de vibration infrarouge située entre 750 et 720-715 cm^{-1}, caractéristique de la liaison Ti–O–Ti.

Le complexe **3** peut exister en principe sous plusieurs formes diastéréo-isomères.

Pour éviter la formation de tel complexe et dans le but d'améliorer le rendement en dérivés **1** et **2** (tableau, colonne B), nous avons sensiblement modifié le mode opératoire initial : on refroidit le brut réactionnel à 0°C et filtre les sels minéraux précipités. Les caractéristiques des complexes obtenus sont rapportées dans le tableau.

TABLEAU

Complexes			Rendement		RMN [14]		
1	2	F°C	A	B	Cp	Cp'	CH $(CH_3)_2$
a	–	115	–	70	6,47 s (5)	6,25 m (3)	1,12-1,20 d (3) d (3)
b	–	228	70	–	6,19 s (5)	6,50 m (4)	–
c	–	185	45	90	6,40 s (5)	6,10-6,55 m (3) m (1)	–
d	–	153	–	50	6,35 s (5)	6,23 m (3)	0,91-1,03 d (3) d (3)
–	*a*	144	60	> 95	–	6,19 m (6)	1,08-1,16 d (6) d (6)
–	*b*	218	55	85	–	5,80-6,15 t (4) t (4)	–
–	*e*	223	50	–	–	6,30-6,40 m (4) m (4)	–
–	*f*	141	50	> 95	–	6,30-6,40 m (4) m (4)	1,20 d (12)

Les données de RMN montrent globalement que les valeurs des glissements chimiques des dérivés thiocyaniques sont sensiblement voisins de ceux des analogues chlorés ([8] à [11]). Il apparaît, par exemple, que pour les complexes **1** (*a*, *d*) et **2** *a*, la diastéréotopie des restes méthyle du groupe isopropyle est aussi marquée que pour les dérivés chlorés; par contre, les protons cyclopentadiéniques du coordinat Cp' sont nettement moins différenciés. Enfin, on note un léger blindage des protons du coordinat cyclopentadiényle non substitué Cp pour les complexes thiocyaniques **1** (*a*, *b*, *c*, *d*), par rapport à ceux des complexes chlorés.

On observe dans le domaine infrarouge pour l'ensemble des produits **1** et **2** la bande de vibration de valence caractéristique ν_{CN} du groupe thiocyanique vers 2 050 ± 15 cm^{-1}. Selon les données de la littérature [12], les valeurs observées dans cette région spécifique conduisent à admettre raisonnablement que tous les complexes synthétisés sont isothiocyaniques. Une analyse cristallographique récente effectuée sur $Cp_2Ti(NCS)_2$ a montré

effectivement que la liaison entre le métal et le groupement CNS se faisait par l'azote [15]. Ce résultat est également conforme à la théorie de Pearson puisque le titane (IV), acide de Lewis « dur », doit normalement être lié à l'azote « base dure » et non au soufre.

(*) Remise le 20 novembre 1978; acceptée, après révision, le 22 janvier 1979.

[1] J. E. GUERCHAIS et J. SALA-PALA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2683.

[2] R. S. P. COUTTS et P. C. WAILES, *Aust. J. Chem.*, 19, 1966, p. 2069.

[3] E. SAMUEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3548.

[4] S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 849.

[5] K. L. MCHUGH et J. O. SMITH, *U. S. Patent Appel.*, 3, 1969, 242, 081.

[6] S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 684.

[7] DINA NATH, R. K. SHARMA et A. N. BHAT, *Inorg. Chem. Acta*, 20, 1976, p. 109.

[8] M. I. SULLIVAN et W. F. LITTLE, *J. Organometal. Chem.*, 8, 1967, p. 277.

[9] F. LEMOIGNE, A. DORMOND, J. C. LEBLANC, C. MOISE et J. TIROUFLET, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, p. C 13.

[10] J. BESANÇON et S. TOP, *J. Organometal. Chem.*, 127, 1977, p. 139.

[11] J. BESANÇON, J. TIROUFLET, S. TOP et B. H. EA, *J. Organometal. Chem.*, 133, 1977, p. 37.

[12] A. H. NORBURY, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 17, Academic Press, New York, San-Francisco, London, 1975, p. 246.

[13] A. CHIESI'VILLA, A. GAETANI MANFREDOTTI et C. GUASTINI, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 909.

[14] δ en parties par million; s = singulet; d = doublet; m = multiplet; intensité entre parenthèses. Référence interne : TMS Solvant $CDCl_3$.

Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse organométallique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel 21100 *Dijon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres de phases dans les systèmes binaires* Nb-Ge *et* Nb-Sn. Note (*) de **Pierre Feschotte, Azarya Polikar** et **Georges Burri,** transmise par Paul Hagenmuller.

Les auteurs ont déterminé la nature et les domaines d'existence des phases intermédiaires Nb_3Ge (de 17,3 à 19,4 at. % Ge) Nb_5Ge_3, $NbGe_2$ ainsi que Nb_3Sn (de 17,3 à 25,4 at. % Sn), Nb_6Ge_5 et $NbSn_2$ entre 800 à 2 000°C par diffraction X et microsonde. Ils ont eu recours à des recuits prolongés en prenant des précautions particulières destinées à éviter une contamination rapide au-dessus de 1 300°C.

Occurrence and stoechiometry of the intermetallic phases Nb_3Ge (from 17.3 up to 19.4 at. % Ge), Nb_5Ge_3, $NbGe_2$ as well as Nb_3Sn (17.3 to 25.4 at. % Sn), Nb_6Ge_5 and $NbSn_2$ have been studied between 800 and 2,000°C by X-ray diffraction and microsonde. The alloys were annealed with special care by levitation in order to avoid rapid contamination over 1,300°C.

Bien que les phases intermétalliques Nb_3Ge et Nb_3Sn soient parmi les plus intéressantes de ces systèmes pour la mise en œuvre de supraconducteurs à cause de leurs températures critiques T_c élevées, les diagrammes de phases correspondants sont encore mal connus, en raison des difficultés expérimentales liées à la contamination des alliages à haute température et à la mise en équilibre très lente des phases qui se forment.

Pour le système Nb-Ge, on ne connaît pas d'étude d'ensemble plus récente que celle de Pan et coll. [1] faisant apparaître Nb_3Ge par réaction péritectique vers 1 970°C, Nb_5Ge_3 à fusion congruente à partir de 2 150°C, ainsi que Nb_3Ge_2 à fusion non congruente au-dessous de 2 040°C — tous trois non stœchiométriques dans un assez faible intervalle de l'ordre de 2 à 3 at. % — enfin $NbGe_2$ fond à 1 680°C de manière congruente. Les autres travaux ([2] à [5]) se rapportent tous à des méthodes de synthèse de Nb_3Ge hors équilibre pour tenter de stabiliser, par trempe ou dépôt en phase vapeur, une phase dont le domaine d'existence se situe entre 15 et 19 at. % de Ge selon Pan et coll. [1].

Le système Nb-Sn a été beaucoup plus étudié, mais les résultats sont si contradictoires qu'une étude d'ensemble avec emploi d'une microsonde était nécessaire pour maîtriser la composition réelle des phases, sans doute en raison de la volatilité de l'étain. Le diagramme comporte, selon l'étude la plus récente [6], une phase de composition voisine de Nb_3Sn (de 18 à 27 at. % de Sn), puis Nn_6Sn_5 et $NbSn_2$ aux domaines étroits, à points de fusion non congruente à 930 et 845°C respectivement.

Le but de ce travail était de préciser les domaines des phases existantes sur des alliages soumis à des recuits prolongés, préparés en évitant la contamination à haute température et analysés sur de nombreux échantillons par microsonde, diffraction X et analyse thermique en lévitation [7].

MÉTHODE. Pour les températures inférieures à 1 200°C, les alliages sont obtenus par frittage permettant des mesures par analyse thermique différentielle dans des creusets d'alumine, puis recuits sous vide dans des tubes de silice. Par contre, à plus haute température, la contamination par l'alumine devient très rapide, abaissant les paliers détectés par ATD de plusieurs dizaines de degrés par cycle thermique. La seule méthode convenable de préparation des alliages est alors le chauffage par induction en lévitation sous pression de 4 atm d'argon, méthode mise au point récemment [7]. Le contrôle de l'identité des phases, de leur nombre et des variations de paramètres a été effectués par diffraction X, les déterminations des limites de phases à l'aide de la microsonde « A.R.L. » de type SEMQ. Les diverses corrections d'absorption et de fluorescence sont traitées par ordinateur à l'aide d'un

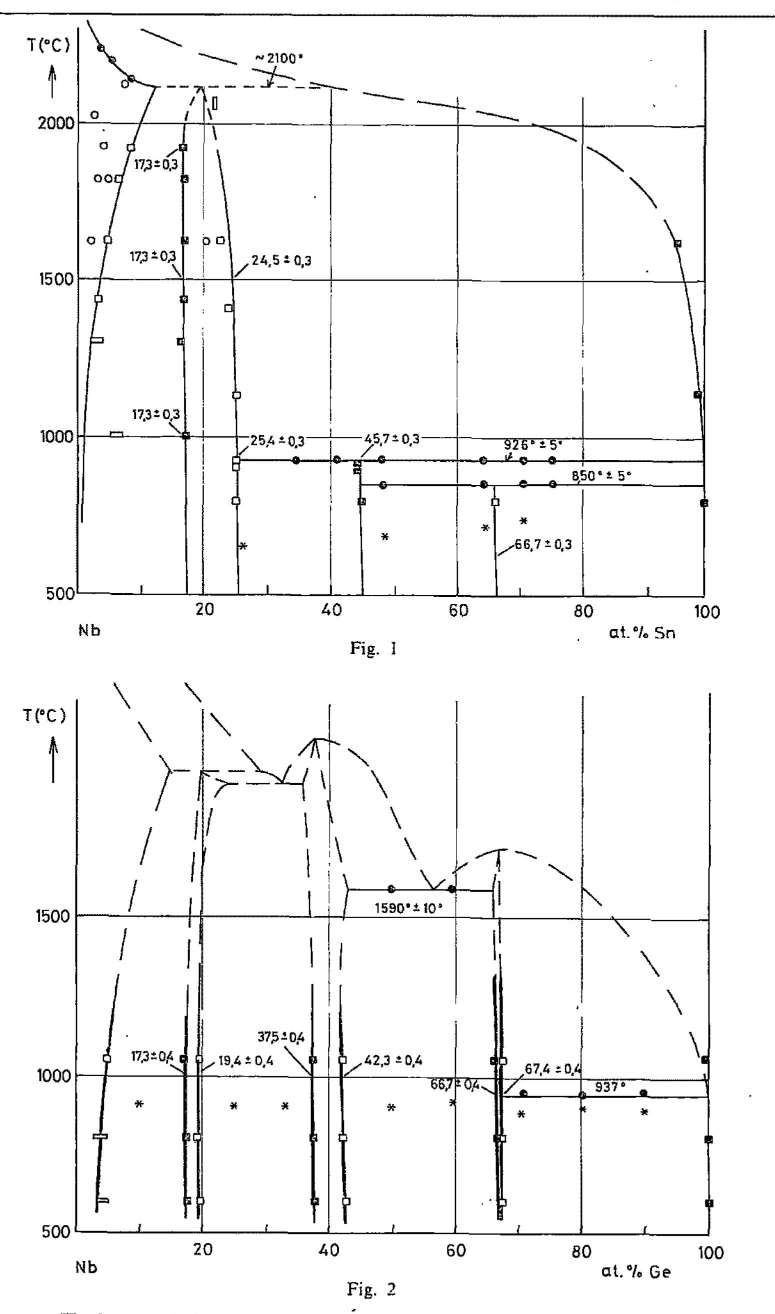


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 et 2. — ▣ □, microsonde : diphasé (frontières); ○ microsonde : monophasé; ⊛, ATD par chauffage après recuit ou observation en lévitation; ★, température de réaction entre les métaux.

programme MAGIC [10]. L'analyse simultanée des deux éléments utilisait les raies L_α pour Nb et Sn, K_α pour Ge. Du fait que les coefficients d'absorption massique des deux éléments des alliages sont très différents, le germanium perturbe le dosage du niobium, de sorte qu'une étude détaillée a été réalisée, grâce à une cinquantaine de mesures effectuées préalablement sur $NbGe_2$ stœchiométrique utilisé par la suite comme étalon interne. Dans ces conditions, la précision des dosages atteint $\pm$ 0,5 at. % pour Nb-Ge et 0,3 at. % pour Nb-Sn.

Résultats. — Les figures 1 et 2 donnent deux diagrammes de phases assez différents. Pour Nb-Ge, les phases intermédiaires trouvées dans la zone de température comprise entre 500 et 1 100°C confirment que la phase intéressante Nb_3Ge se situe très loin de la composition espérée, en fait entre 17,3 et 19,4 at. % de Ge. On n'a trouvé dans la zone proche de 40 at. % Ge qu'une seule phase, identifiée par son spectre de diffraction X comme étant Nb_5Ge_3, de 37,5 à 42,3 at. % Ge. Enfin, $NbGe_2$ révèle un très léger écart à la stœchiométrie au-dessus de 1 000°C, à la limite des possibilités de la microsonde, tandis qu'à 600 et 800°C, la diffraction X après trempe ne laisse apparaître sur la raie en retour à 83°25′ aucune différence de paramètre décelable. De ce fait, $NbGe_2$ constitue un excellent étalon interne pour la microsonde.

Notons enfin que l'analyse par ATD permet de situer l'eutectique entre Nb_5Ge_3 et $NbGe_2$ vers 1 590°C lors d'une première chauffe, après recuit de 3 jours vers 1 000°C dans un creuset d'alumine, mais cette valeur décroît ensuite rapidement, traduisant ainsi une importante contamination par le contenant.

Le système Nb-Sn a pu être étudié jusqu'à plus de 2 000°C grâce à des trempes ultra-rapides sous lévitation. On constate que Nb_3Sn est stable jusqu'à sa composition idéale (de 17,3 à 23,4 at. % Sn) en dessous de 1 500°C, mais le domaine d'existence tend ensuite à se rétrécir vers son palier de formation péritectique, dans la région de 19-20 at. % Sn. Il ne devrait pas être difficile en principe d'obtenir la composition idéale : cependant les essais de diffusion entre grains de niobium et étain liquide montrent qu'au-dessous de 840°C, la phase Nb_6Sn_5 fait écran, freinant considérablement la diffusion entre les deux métaux [8].

En revanche la synthèse directe de Nb_3Sn devrait être possible, même en couches minces, entre 1 000 et 1 500°C.

Comparaison des deux diagrammes. — Du point de vue expérimental, les points reportés sur les deux figures sont des valeurs moyennes portant sur au moins 10 mesures. Les divers échantillons ont été soumis au préalable à des recuits très prolongés à basse température (40 et 56 jours à 1 050°C, de 78 à 85 jours à 600°C pour Nb-Ge, 95 jours à 800°C). Par contre, 40 h à 1 400°C, 10 mn à 1 900°C pour Nb-Sn suffisent pour établir l'équilibre qui est ensuite figé par trempe très rapide au jet d'argon (10^4 degrés . s^{-1}).

On peut remarquer que tous les alliages Nb-Ge se forment à partir des métaux frittés un peu au-dessous du point de fusion du germanium, avec une nette préférence pour la phase Nb_5Ge_3 avant même l'établissement de l'équilibre beaucoup plus lent en faveur de Nb_3Ge. Ce phénomène déjà signalé auparavant [9] pour le système Nb-Ga, rend très difficile l'élaboration de la phase Nb_3Ge souhaitée, même par synthèse en phase vapeur, ce qui confirme des observations préalables [8].

Pour le système Nb-Sn au contraire, un vaste domaine de température (1 000 à 1 500°C) conduit à Nb_3Sn en présence d'un excès d'étain et cette phase intermédiaire correspond pratiquement à la stœchiométrie.

La différence entre les deux diagrammes s'explique par l'affinité considérable du germanium, qui rappelle celle du silicium, pour le niobium : on obtient dans les deux cas une

phase A_5B_3 avec une variation d'enthalpie libre si élevée que le composé désiré A_3B se retrouve repoussé très à gauche du diagramme, dans un domaine de composition étroit (Nb_3Ge) ainsi que de température (Nb_3Si de type Ti_3P).

Au contraire, Nb_3Sn se forme seul au-dessus de 1 000°C, les alliages Nb-Sn ayant plutôt tendance à la démixtion qu'à la formation de phases intermédiaires.

La solubilité primaire du germanium dans le niobium (5 at. % à 1 300°C) est notablement plus élevée que celle de l'étain (3 at. %), en raison sans doute de la proximité des tailles des atomes.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] V. M. PAN, V. I. LATYSHEVA et E. A. SHISHKIN, *Metalloved Fiz. Khim. Metallofiz.*, Sverkhprovodnikov, 1967, p. 157-160.

[2] M. JERGEL, V. CERNUSKO, D. CABELKA, P. A. CHEREMNYKH et V. K. FEDOROV, *J. Less Common Metals*, 59, 1978, p. 35.

[3] L. NEWKIRK, F. VALENCIA et T. WALLACE, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, p. 425.

[4] R. SIGSBEE, *Appl. Phys. Letters*, 29, 1976, p. 211.

[5] A. DAYEM, T. GEBALLE, R. ZUBECK, A. HALLAK et C. HULL, *Appl. Phys. Letters*, 30, 1977, p. 541.

[6] J. CHARLESWORTH, I. MACPHAIL et P. MADSEN, *J. Mater. Science*, 5, 1970, p. 580.

[7] J.-L. JORDA, R. FLÜKIGER et J. MÜLLER, *J. Mater. Science*, 13, 1978, p. 2471.

[8] A. MATSAKOVA et B. LAZAREV, *Fizika Metallov Metallovednie*, 35, 1973, p. 148.

[9] P. FESCHOTTE et E. SPITZ, *J. Less Common Metals*, 37, 1974, p. 233.

[10] Programme "on line MAGIC" de J. W. COLBY.

G. B. : *Institut de Physique expérimentale, Centre de Micro-analyse électronique, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Suisse;*

P. F. et A. P. : *Institut de Chimie minérale et analytique, place du Château, 3, CH-1005 Lausanne,*
et *Département de Physique de la Matière condensée, Université de Genève, CH-1211 Genève 4, Suisse; pour l'ensemble des mesures à très haute température.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hémisynthèse de la vinblastine, de la vincristine et de la leurosidine, alcaloïdes antitumoraux isolés de* Catharanthus roseus *G. Don (Apocynacées).*

Note (*) de **Pierre Mangeney, R. Zo. Andriamialisoa, Nicole Langlois, Yves Langlois** et **Pierre Potier,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La $\Delta^{20'}$ deshydroxy-20′ vinblastine **8**, intermédiaire préparé à partir de la $\Delta^{15'}$ deshydroxy-20′ vinblastine 3, conduit suivant le réactif oxydant employé soit à la leurosidine **6** soit à la vinblastine **4**.

$\Delta^{20'}$ deoxy-20′ vinblastine **8** *is prepared from $\Delta^{15'(20')}$ deoxy-20′ vinblastine* **3** *and leads either to leurosidine* **6** *or vinblastine* **4** *following the oxidizing agent being used.*

La synthèse des alcaloïdes antitumoraux isolés de *Catharanthus roseus* constitue depuis longtemps l'objectif de plusieurs groupes de recherche dans différents pays.

Ce problème a pu être pratiquement résolu quand nous avons découvert (1) une méthode originale de couplage entre les deux précurseurs biosynthétiques de ces alcaloïdes complexes : la catharanthine **1** et la vindoline **2**. La mise en œuvre de cette méthode permet d'obtenir, en particulier, la $\Delta^{15'(20')}$ déshydroxy-20′ vinblastine **3**, étroitement apparentée aux principaux alcaloïdes antitumoraux de *Catharanthus roseus*, la vinblastine **4**, la vincristine **5**, la leurosidine **6** et la leurosine **7**.

3 : $R_1 + R_3$ = double liaison ; R_2 = Et ; R_4 = H ; R_5 = CH_3
4 : R_1 = OH ; R_2 = Et ; R_3 = R_4 = H ; R_5 = CH_3
5 : R_1 = OH ; R_2 = Et ; R_3 = R_4 = H ; R_5 = CHO
6 : R_1 = Et ; R_2 = OH ; R_3 = R_4 = H ; R_5 = CH_3
7 : R_1 = Et ; $R_2 + R_4$ = "O" ; R_3 = H ; R_5 = CH_3

Deux méthodes sont théoriquement possibles pour accéder aux alcaloïdes précités :

Dans la première méthode, les carbones C_{15} et/ou C_{20} de la catharanthine **1** sont convenablement fonctionnalisés et les dérivés ainsi obtenus sont couplés, selon notre procédé, avec la vindoline **2**. Cette méthode, qui a été utilisée pour préparer les alcaloïdes **4**, **5** (2) et **7** [(3), (4)] s'accompagne cependant souvent de réactions parasites [(5)-(7)] dues à l'absence de la double liaison $\Delta^{15(20)}$ de la catharanthine **1** qui permet en effet d'orienter favorablement la fragmentation de cet alcaloïde.

V = Vindolinyl-10

Schéma I

Dans la seconde méthode, le composé 3 ou un intermédiaire provenant de la réaction de couplage, est fonctionnalisé en tirant partie de facteurs stéréoélectroniques favorables. Cette dernière voie paraît être la voie biogénétique suivant laquelle ces alcaloïdes complexes sont élaborés dans la plante [(8), (9)]. Plusieurs résultats obtenus dans d'autres laboratoires en utilisant des cultures de tissus ont récemment vérifié cette hypothèse [(10), (11)]. La leuro-

sine **7** [(3), (9), (12)] et la leurosidine **6** (13) ont été préparées par cette méthode. La synthèse de la leurosidine **6** repose sur l'utilisation de la $\Delta^{20'}$ deshydroxy-20′ vinblastine **8** intermédiaire non isolé (voie a schéma I). C'est donc vers l'obtention univoque de cette énamine **8** qu'ont porté nos efforts.

Ce dernier composé peut être obtenu directement à partir de l'immonium conjugué **13** (voies *b* et *c* schéma I); les résultats obtenus seront exposés ultérieurement. La voie *d* conduit facilement, selon une réaction de Polonovski (14) à la $\Delta^{20'}$ deshydroxy-20′ vinblastine **8**, *via* le N*b*′-oxyde de la deshydroxy-20′ leurosidine **16.**

Schéma II

Le composé **8**, qui comporte un enchaînement énamine peu stable, est directement fonctionnalisé au niveau de la double liaison $\Delta^{20'}$, en utilisant des réactifs oxydants tels que le tétroxyde d'osmium (13) ou le triacétate de thallium (15). Après réduction des immoniums intermédiaires, on obtient respectivement la leurosidine **6** et la vinblastine **4** (16) (schéma II).

La différence observée dans le déroulement stérique des deux réactions précédentes peut s'expliquer par leur mécanisme respectif. Dans le cas de la préparation de la leurosidine **6**, le réactif arrive par la face la moins encombrée de la molécule (17). Au contraire, dans le cas de la préparation de la vinblastine **4**, le composé **8** se comporterait comme une énamine vis-à-vis du réactif électrophile (15). La configuration du doublet de l'azote N*b*′ détermine alors la configuration du carbone 20′ (schéma II).

L'oxydation de la vinblastine **4** en vincristine **5** étant connue (18), le présent travail constitue donc une préparation formelle de ce dernier composé par une voie particulièrement rapide à partir des alcaloïdes majoritaires de *C. roseus* : la catharanthine **1** et la vindoline **2**.

Ces résultats permettent également de reconsidérer la biogenèse de la vinblastine **4**. Cet alcaloïde pourrait avoir comme précurseur la $\Delta^{20'}$ deshydroxy-20′ vinblastine **8** *via* l'immonium conjugué **13** (réduction 1,4) et non pas la $\Delta^{15'(20')}$ deshydroxy-20′ vinblastine **3** selon l'hypothèse avancée par d'autres auteurs [(10), (11)]. La vérification de cette nouvelle hypothèse concernant la biosynthèse de la vinblastine **4** est en cours de vérification *in vivo* dans notre laboratoire.

(*) Remise le 11 décembre 1978.

(1) (*a*) P. Potier, N. Langlois, Y. Langlois et F. Gueritte, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, p. 670; (*b*) N. Langlois, F. Gueritte, Y. Langlois et P. Potier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 7017.

(2) A. U. Rahman, A. Basha et M. Ghazala, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2351.

(3) Y. Langlois, N. Langlois, P. Mangeney et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3945.

(4) J. P. Kutney, J. Balsevich, G. H. Bokelman, T. Hibino, I. Itoh et A. H. Ratcliffe, *Heterocycles*, 4, 1976, p. 997.

(5) En particulier de fragmentation de la liaison C_5-C_6; N. Langlois, F. Gueritte, Y. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1487.

(6) P. Mangeney, R. Costa, Y. Langlois et P. Potier, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 701.

(7) Y. Honma et Y. Ban, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 155.

(8) P. Potier, *Chimia*, 30, 1976, p. 544.

(9) N. Langlois et P. Potier, *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, 1978, p. 102.

(10) KL. Stuart, J. P. Kutney, T. Honda, B. R. Worth, *Heterocycles*, 9, 1978, p. 1419.

(11) A. I. Scott, F. Gueritte et S. L. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 6253.

(12) J. P. Kutney et B. R. Worth, *Heterocycles*, 4, 1976, p. 1777.

(13) N. Langlois et P. Potier, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1099.

(14) (*a*) P. Mangeney, *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 1359 et références citées; (*b*) M. Polonovski et M. Polonovski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1927, p. 1190.

(15) M. E. Kuehne et T. J. Giacobbe, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3359.

(16) A l'encontre des résultats décrits (2) et que nous n'avons pu reproduire, nous observons l'hydrolyse spontanée du groupement acétoxyle en 20′ sans doute avec participation du doublet de l'azote N*b*′-.

(17) La même stéréosélectivité a été observée dans le cas de la formation de la leurosine **7**.

(18) G. Richter, Belg., 823, 560, 16 avril 1975, *Chem. Abstr.* 84, 1976, p. 59835.

C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles, 91190 *Gif-sur-Yvette*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition dipolaire* 1.3 *sur des composés à liaison éthylénique activée : addition de diazoalkanes sur des γ-lactones α-benzylidéniques β-éthyléniques.* Note (*) de **Antoine Leibenguth, Louis Jung** et **Paul Cordier**, présentée par Henri Normant.

A température ambiante l'addition de diazoalkanes sur des γ-lactones α-benzylidéniques, β-éthyléniques conduit à des spiro-lactones non azotées.

The addition of diazoalkanes on 2-benzylidenyl 4-phenyl 4-butenyl 1,4 *olides leads to original 2-oxa 1-oxo* 3,6-*diphenyl spiro* [2,4] 3-*heptene derivates in high yield.*

Au cours de travaux antérieurs, nous avons préparé différentes γ-lactones éthyléniques en vue de réaliser la synthèse d'hétérocycles azotés. Les γ-lactones α-benzylidéniques β-éthyléniques ont été obtenues [1] :

— par traitement en milieu acétochlorhydrique des acides α-hydroxy γ-cétoniques correspondants : lactones **1** à **3**;

— par action d'aldéhydes aromatiques sur le phényl-4 butène-3 olide-1.4 selon Schueler et Hanna [2] : lactones **4** et **5**.

Ces γ-lactones possèdent la configuration E [1].

L'addition de diazométhane en léger excès dans l'éther anhydre à température ambiante conduit à l'obtention de spirolactones **1** *a* à **5** *a*.

R2 R1 H O O CH_2N_2 R1 R2 O O

1 → **5** **1** *a* → **5** *a*

L'examen du tableau met en évidence les points suivants : les spectres infrarouges montrent une bande carbonyle vers 1 770 cm^{-1} prouvant le caractère ester d'énol et de γ-lactone de cette fonction. L'absence d'absorption dans le visible permet d'exclure la formation de dérivés méthylés. En RMN dans $CDCl_3$ les 3 H cyclopropaniques présentent un spectre ABX dégénéré [3]. Les spectres RMN réalisés dans C_5D_5N confirment cette hypothèse : la partie X du spectre existe alors sous la forme d'un quadruplet, la partie AB sous forme d'un multiplet résultant de la superposition des quadruplets de deux H méthyléniques.

L'action du diazoéthane sur la lactone **1** conduit à un seul stéréo-isomère spirolactonique qui se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 97°C (Rdt 95%).

$\underline{I}$ CH_3-CHN_2 → Φ — C=CH, Φ, H, H, O — C, CH_3, O

1 *b*

Les spectres infrarouge et ultraviolet de **1** *b* sont en accord avec ceux du tableau. L'étude du spectre de RMN dans $CDCl_3$ montre, outre les 10 H aromatiques ($\delta = 7,42.10^{-6}$), un

doublet à $\delta=1,57.10^{-6}$ J=6,6 Hz (3 H, >CH−CH_3), un multiplet à $\delta=2,45.10^{-6}$ (1 H, >CH−CH_3), un doublet à $\delta=3,06.10^{-6}$ J=8 Hz (1 H, >CH−C_6H_5) et un singulet à $\delta=5,40.10^{-6}$ (1 H, −CH=C<) confirmant la structure spirolactonique. Une constante de couplage d'environ 8 Hz serait en faveur d'une position *cis* des 2 H cyclopropaniques [4]. Cependant l'obtention de spectres ABX dégénérés (*cf.* supra) ne permet pas d'exclure l'autre isomère de position.

Tableau

	$R_1=R_2=H$	$R_1=CH_3$ $R_2=R$	$R_1=F$ $R_2=H$	$R_1=H$ $R_2=Cl$	$R_1=H$ $R_2=OCH_3$
N°	1 *a*	2 *a*	3 *a*	4 *a*	5 *a*
Formules	$C_{18}H_{14}O_2$	$C_{19}H_{16}O_2$	$C_{18}H_{13}O_2F$	$C_{18}H_{13}O_2Cl$	$C_{19}H_{16}O_3$
Rdt %	88	92	90	94	82
F (°C)	80	94	106	118	72
Ultraviolet maximal	281	282	279	281	280
EtOH (nm)	–	223 ep	222 ep	224 ep	222 ep
Log ε # 4	221	217	218	218	217
Infrarouge KBr (cm^{-1}) :					
ν C=O	1 775	1 770	1 778	1 773	1 771
ν C=C	1 615	1 635	1 630	1 630	1 616
ν Δ	1 015	1 010	1 060	1 013	1 018
RMN $CDCl_3$ (10^6) J (Hz) :					
C_6H_5	m 10 H 7,32	m 9 H 7,30	m 9 H 7,27	m 9 H 7,35	m 9 H 7,30
−CH=C<	s 1 H 5,40	s 1 H 5,42	s 1 H 5,42	s 1 H 5,43	s 1 H 5,40
C_6H_5−CH<	t 1 H 3,15	t 1 H 3,20	t 1 H 3,24	t 1 H 3,20	t 1 H 3,17
>CH_2<	d 2 H 2,08 J=9	d 2 H 2,09 J=8,5	s 2 H 2,10 J=8,5	d 2 H 2,08 J=8,5	d 2 H 2,05 J=8,5
R_1 ou R_2	–	s 3 H 2,33	–	–	s 3 H 3,80

Par hydrolyse alcaline ménagée de la spirolactone 1 *b* on obtient l'acide α-cyclopropanique γ-cétonique 6. Cet acide fondant à 190° traité par Ac_2O redonne la spirolactone 1 *b*.

1 *b* $\underset{Ac_2O}{\overset{OH^{(-)}}{\rightleftharpoons}}$ Φ−C(=O)−CH_2−[cyclopropane: Φ, H, H, HOOC, CH_3]

6

Dans $CDCl_3$, l'acide 6 présentent un spectre RMN comprenant 10 H aromatiques à $\delta=7,40.10^{-6}$ et à $\delta=7,80.10^{-6}$, un singulet à $\delta=2,97.10^{-6}$ (2 H, −CH_2−CO), un

doublet à $\delta=3{,}05.10^{-6}$, J=8 Hz $\left(1\text{ H}, \gt CH-C_6H_5\right)$, un doublet à $\delta=1{,}54.10^{-6}$, J=5,3 Hz $\left(3\text{ H}, \gt CH-CH_3\right)$ et un multiplet à $\delta=1{,}48.10^{-6}$ $\left(1\text{ H}, \gt CH-CH_3\right)$.

L'absence de déplacement chimique du méthyle et le glissement chimique du proton cyclopropanique en α vers les champs forts lors du passage de la forme cyclique lactonique à la forme ouverte acide permettent d'attribuer la configuration *cis* au méthyle et au carbonyle lactonique ou acide de **1** *b* et **6**.

La double liaison benzylidénique des γ-lactones α-benzylidéniques β-éthyléniques possède un carbone portant une double substitution activante. Cette dernière est nécessaire pour obtenir l'addition de diazoalkanes. En effet les dérivés benzylidéniques **7** et **8** sont retrouvés inchangés lors de la même réaction.

Φ H H H Φ—C CO₂CH₃ O

7

Φ H H H Φ O O

8

(*) Remise le 18 décembre 1978.

[1] A. LEIBENGUTH, *Thèse Doctorat d'État Pharmacie*, Strasbourg, 1974.
[2] F. W. SCHUELER et C. HANNA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3528.
[3] R. J. ABRAHAM et H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 216.
[4] J. M. EMSLEY, J. FEENEY et C. H. SUTCLIFFE, *High Resolution NMR, Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 2, 1966, p. 690.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques
3, *rue de l'Argonne*, 67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amino-1 aryl-1 diènes-1.3 comportant en quatre, un ou deux groupements fonctionnels électroattracteurs.* Note (*) de **Alain Reliquet, Françoise Reliquet** et **Hervé Quiniou,** présentée par Henri Normant.

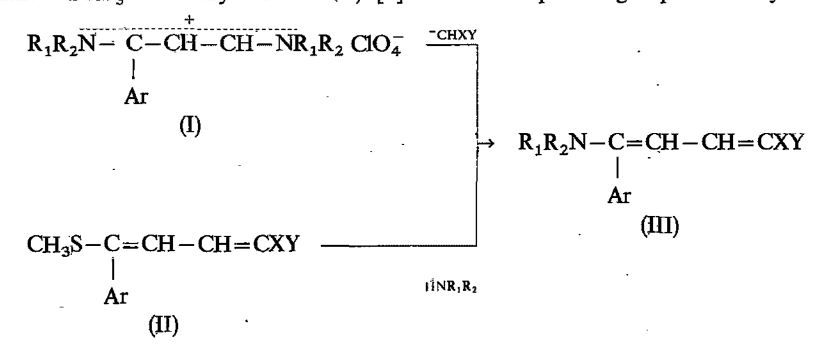
Les sels de vinamidinium et les vinamidines substitués sur le carbone-3 par un groupement aromatique réagissent respectivement sur les carbanions ou les méthylènes correspondants en donnant des aminodiènes. La nouvelle liaison carbone-carbone affecte toujours le carbone-1 et non le carbone-3 substitué par un groupement aromatique; le résultat est indépendant de la nature aliphatique ou aromatique de l'amine.

Vinamidinium salts and vinamidines, containing an aromatic group attached to carbon-3, react with carbanions and corresponding methylenes to give aminodiènes. The new carbon-carbon bond always affects carbon-1 and not carbon-3 which contains an aromatic group: the result is independent of the aliphatic or aromatic nature of the amine.

Une Note précédente [1] a relaté la réaction des carbanions avec les sels de vinamidinium du type $>\overset{+}{\overline{N-CH-C-CH-N}}< X^-$.

1. En étendant l'étude de cette réaction aux sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium (I) $R_1R_2\overset{+}{\overline{N-C-CH-CH-N}}R_1R_2X^-$ (Ar sur C-3; carbones numérotés 3, 2, 1) nous mettons en évidence le caractère ambident de ces enchaînements susceptibles de réagir par l'un ou l'autre des carbones extrêmes. Nous avons montré récemment [2] que la transamination par les alkylamines porte sur le carbone-3. Nous montrons ici que l'action des carbanions affecte le carbone-1.

La structure de l'aminodiène (III) a été vérifiée en mettant à profit la mobilité du groupement $-SCH_3$ du méthylthiodiène (II) [1] substituable par un groupement alkylaminé.



Le tableau I rassemble les points de fusion et les rendements de préparation des composés (III).

2. Lorsque la réaction est effectuée sur les sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium (IV) il y aurait en premier lieu déprotonation spécifique du sel puis addition-élimination 1.2 sur le groupement fonctionnel imine. La vraisemblance du mécanisme repose sur le fait que les rendements sont meilleurs quand l'aminopropénimine (VI) est utilisée directement comme produit de départ. Ce mécanisme est en accord avec la transamination [3] qui dans ce cas aussi, affecte le carbone-1. La même réaction, effectuée sur l'arylaminopropénal (V), [3] confirme la structure des arylaminodiènes obtenus (VII).

TABLEAU I

$$R_1R_2N-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=CXY$$

Ar	$-NR_1R_2$	X	Y	F (°C)	Rdt (%)
C_6H_5	NC_5H_{10}	CN	CN	135-137	71
p-$CH_3OC_6H_4$	$N(CH_3)_2$	H	COC_6H_5	81-84	43
»	»	CN	CN	120	68
»	»	CN	$CO_2C_2H_5$	132-134	49
»	NC_5H_{10}	CN	CN	141-142	79
»	»	CN	$CONH_2$	198-200	98
»	»	CN	$CO_2C_2H_5$	138-139	59
»	»	Fluorène	–	218-221	69
»	$N(C_2H_5)_2$	CN	$CO_2C_2H_5$	122-124	57

$$\underset{\text{(IV)}}{Ar'NH-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}-CH-CH-NHAr'X^-} \xrightarrow{-HX} \underset{\text{(VI)}}{Ar'NH-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=NAr'}$$

$$\underset{\text{(V)}}{Ar'NH-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CHO} \xrightarrow{CH_2XY} \underset{\text{(VII)}}{Ar'NH-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=CXY}$$

(VI) $\xrightarrow{CH_2XY}$ (VII)

Le tableau II rassemble les points de fusion des composés (VII). Les rendements de préparation sont calculés par rapport à l'aminopropénimine (VI).

TABLEAU II

$$C_6H_5NH-\underset{\displaystyle C_6H_4OCH_3\text{-}p}{\underset{|}{C}}=CH-CH=CXY$$

X	Y	F (°C)	Rdt (%)
CN	CN	185-186	44
CN	$CONH_2$	238-243	46
CN	$CSNH_2$	153-156	64

3. Le même mécanisme d'addition-élimination 1.2 sur l'imine est observé à partir du sel suivant :

$$(CH_3)_2\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}-CH-CH-NHC_6H_5X^- \xrightarrow{-HX} (CH_3)_2N-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=NC_6H_5$$

$$\downarrow CH_2(CN)CO_2C_2H_5$$

$$(CH_3)_2N-\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}=CH-CH=C(CN)CO_2C_2H_5$$

$Ar = p\text{-}CH_3OC_6H_4$, Rdt (%) = 86.

4. Par contre dans le cas des sels d'(anilino-3 aryl-3 allylidène) diméthylammonium, il se produit une addition-élimination 1.4.

$$C_6H_5\overset{+}{NH}-\underset{\substack{|\\Ar}}{C}-CH-CH-N(CH_3)_2X^- \xrightarrow{-HX} C_6H_5N=\underset{\substack{|\\Ar}}{C}-CH=CH-N(CH_3)_2$$

$$\downarrow CH_2XY$$

$$C_6H_5NH-\underset{\substack{|\\Ar}}{C}=CH-CH=CXY$$

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, X = CN, Y = CN, Rdt (%) = 68,
Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, X = CN, Y = $CO_2C_2H_5$, Rdt (%) = 31.

(*) Remise le 18 décembre 1978.

[1] A. Reliquet et F. Reliquet, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 531.
[2] A. Reliquet, F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2198.
[3] A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1313.

Laboratoire de Chimie organique II,
2, rue de la Houssinière, 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — pK *du diphosphate de thiamine.* Note (*) de **Jean-Paul Taglioni** et **Josette Fournier**, présentée par Paul Laffitte.

Les auteurs déterminent par protométrie et absorption ultraviolette les pK du diphosphate de thiamine à 20°C :

$$2,5 < pK_3 < 2,6; \quad 5,3 < pK_2 < 5,4; \quad 6,6 < pK_1 < 6,7.$$

The ionization constants of thiamine pyrophosphate hydrochloride (20°C) ($C_{12}H_{19}ClN_4O_7P_2S$) have been determined by pH-metric and UV-spectrophotometric methods. The calculations do not require a knowledge of the concentrations of either the mineral acid added to the system or of the titrant (alkali).

The results show that the most acidic proton is on the inner phosphate of the pyrophosphate ester.

Le diphosphate de thiamine ou cocarboxylase (TDP) (*fig.* 1) est le coenzyme de différents systèmes enzymatiques qui catalysent le transfert de groupements aldéhyde ou acyle. Le mécanisme proposé par Breslow [1] fait intervenir le carbanion en C_2, et la cinétique d'échange du proton C_2-H dans D_2O dépend fortement du pH [2]. On sait, de plus [3], que la molécule subit d'importants changements structuraux aux pH alcalins. L'activité enzymatique ne se développe qu'en présence d'ions magnésium, et plusieurs études par RMN ([4] à [7]) montrent que la complexation des ions divalents par TDP ne se produit que dans certaines zones de pH. Il n'existait pas, cependant, de données précises sur le système acido-basique de TDP.

Fig. 1. — Thiamine diphosphate (pour la thiamine R = H).

Divers travaux ont montré que la protonation du cycle pyrimidique intervient sur l'azote N′ 1 ([8], [9]). Nous avons mis en évidence, par RMN, sur la thiamine, la double protonation du cycle pyrimidique sur N′ 1 et N′ 3 dans l'acide sulfurique [10]. Enfin le pK de protonation du carbanion en C_2, en solution aqueuse, est $12,7 \pm 0,1$ [11]. Par cristallographie, Pletcher et Sax [12] ont montré dans le chlorure de TDP que la fonction acide portée par le phosphore α est ionisée. Aucune étude n'a jamais mis en évidence la protonation du groupe amine primaire même dans l'acide sulfurique pur [10].

I. PRODUITS ET APPAREILS. — *Réactifs.* — Le dichlorure de thiamine, le chlorure de thiamine diphosphate, le bromure de tétraméthyl-ammonium et l'acide perchlorique sont des produits « Merck ».

Appareils. — Les titrages sont effectués à l'aide d'une chaîne automatique « Radiometer » : autoburette « ABU 13 », titrateur « TTT 60 », pH-mètre « pHM 64 ». Les spectres ultraviolets ont été enregistrés sur un spectrophotomètre « Cary 118 C ».

II. MÉTHODES. — *Absorption ultraviolette* [13]. — Les valeurs de λ_{max} décrivent une courbe de titrage en fonction du pH. Nous opérons en solution 10^{-4} M, en présence de bromure de tétraméthyl-ammonium 0,5 M. Les spectres de TDP et de la thiamine ne présentent pas de différences, il n'y a donc aucune influence de la chaîne pyrophosphorique sur la protonation du cycle pyrimidique dont nous relevons le pK au point d'inflexion de la courbe $\lambda_{max} = f$ (pH) : $5,3 < pK < 5,4$.

pH-*métrie* [13]. — Nous utilisons les concentrations au lieu des activités et nous opérons en présence d'un sel de fond pour maintenir constante la force ionique. Nous déterminons donc des constantes mixtes en solution de force ionique 0,5, dans l'expression desquelles figurent les activités des ions H_3O^+ et HO^-, et les concentrations des autres constituants.

Les solutions initiales sont équimolaires ($0,5.10^{-2}$ M) en TDP et en $HClO_4$.

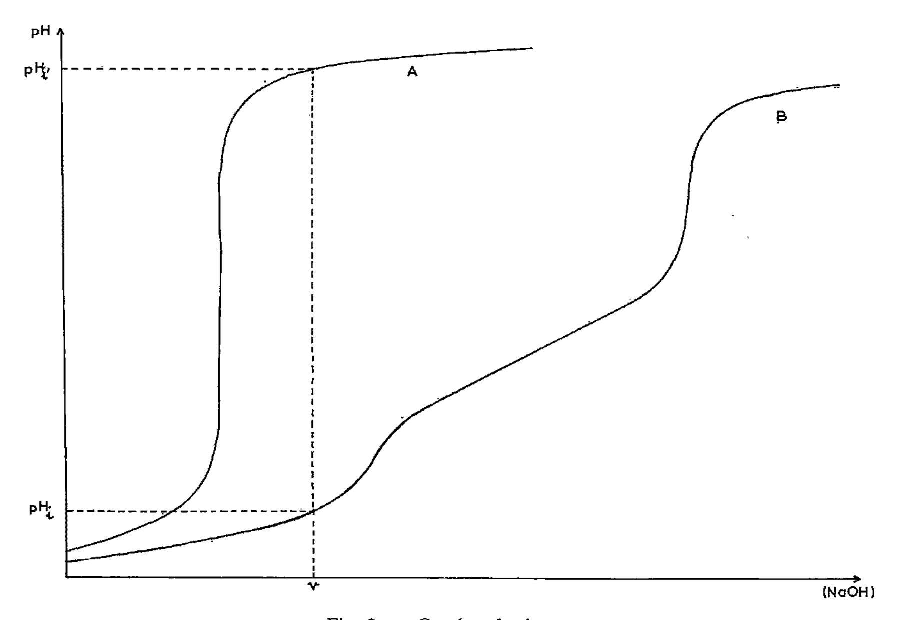


Fig. 2. — Courbes de titrage.

B (*fig.* 2) est la courbe de titrage d'un volume V_0 de solution de diphosphate de thiamine dans $HClO_4$ (solution B).

A est la courbe de titrage de la solution d'acide $HClO_4$ sans TDP (solution A). Le sel de fond est du bromure de tétraméthyl-ammonium en concentration 100 fois supérieure à celle des autres constituants.

La neutralisation de la solution B consomme quatre fois plus de soude que celle de la solution A; par suite, pour des pH compris entre 2 et 8, le chlorure de TDP est un triacide. Nous avons donc à considérer deux acidités phosphoriques et la protonation du cycle pyrimidique.

Nous appelons X le diphosphate de thiamine entièrement déprotoné, X porte deux charges négatives.

TDP^{V_0+v} représente la concentration de TDP dans la solution B de volume V_0+v.

Nous définissons n : nombre de protons liés par mole de TDP :

$$n=\frac{[XH^-]+2\,[XH_2]+3\,[XH_3^+]}{[X^=]+[XH^-]+[XH_2]+[XH_3^+]},$$

$$K_1=\frac{[H^+]\,[X^=]}{[XH^-]},\qquad K_2=\frac{[H^+]\,[XH^-]}{[XH_2]},\qquad K_3=\frac{[H^+]\,[XH_2]}{[XH_3^+]},$$

$$n=\frac{\sum_{j=1}^{j=3} j\,(1/K_j)\,[H^+]}{1+\sum_{j=1}^{j=3}(1/K_j)\,[H^+]}.$$

A pH_i donné, correspondant à l'addition de v (ml) de soude, nous exprimons le principe d'électroneutralité de la solution

$$[H^+]+[Na^+]+[N(Me)_4^+]+[XH_3^+] =[HO^-]+[Br^-]+[ClO_4^-]+[Cl^-]+2\,[X^=]+[XH^-],$$

$$[Br^-]=[N(Me)_4^+],$$

$$[Cl^-]=[X^=]+[XH^-]+[XH_2]+[XH_3^+]=[TDP]_{total},$$

$$[H^+]+[Na^+]-[HO^-]-[ClO_4^-] =3\,[X^=]+2\,[XH^-]+[XH_2]=(3-n)\,[TDP]_{total}.$$

Soit :

$$[H^+]_i^B-[HO^-]_i^B+[NaOH]^{V_0+v}-[HClO_4]^{V_0+v}=(3-n)\,[TDP]_{total}.$$

Nous lisons pH_i, sur la courbe A :

$$[HO^-]_{i'}^A-[H^+]_{i'}^A=[NaOH]^{V_0+v}-[HClO_4]^{V_0+v}.$$

Par suite

$$[H^+]_i^B-[HO^-]_i^B+[HO^-]_{i'}^A-[H^+]_{i'}^A=(3-n)\frac{V_0\,[TDP]^{V_0}}{V_0+v}.$$

En principe en choisissant plusieurs valeurs de pH_i, nous disposons d'un nombre suffisant d'équations pour calculer les constantes K_j sans qu'il soit nécessaire de connaître avec exactitude les concentrations en $HClO_4$ et NaOH.

III. Résultats. — La figure 3 représente la courbe de titrage obtenue en faisant la différence point par point entre la courbe de titrage de la solution B et celle de la solution A.

La première acidité est nettement séparée des deux autres, à $pH < 4$, nous négligeons $[X^=]$ et $[XH^-]$:

$$pH=pK_3+\log\frac{n-3}{2-n}.$$

Nous déterminons graphiquement $2{,}5 < pK_3 < 2{,}6$.

A pH 5, nous négligeons $[XH_3^+]$ et nous calculons

$$5{,}3 < pK_2 < 5{,}4;\qquad 6{,}6 < pK_1 < 6{,}7.$$

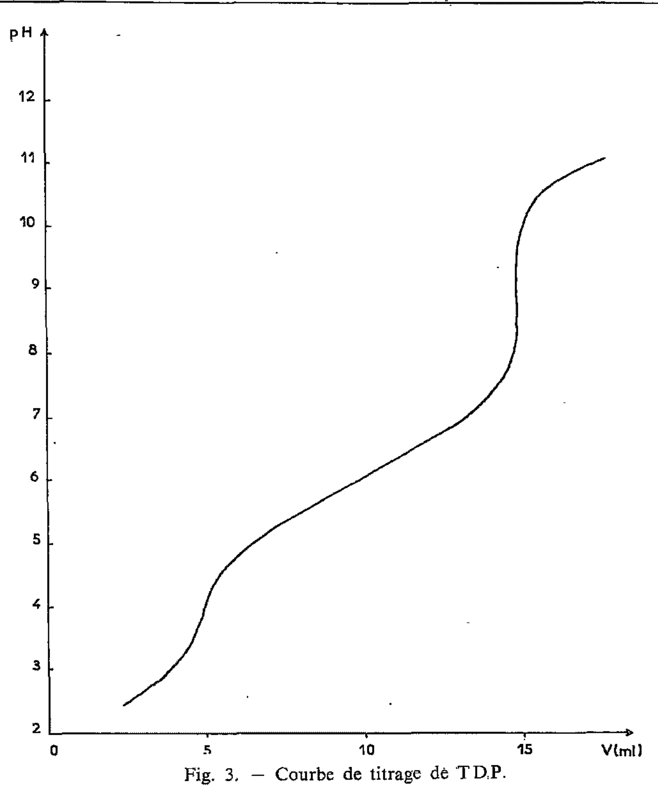


Fig. 3. — Courbe de titrage de TDP.

En conclusion, nous notons que pK_2 correspond à la protonation du cycle pyrimidique; la présence d'une fonction acide forte (pK_3), par comparaison avec les pK de l'acide pyrophosphorique, incline à penser qu'elle correspond à un groupe OH porté par le phosphore β terminal. C'est donc qu'en solution, comme à l'état solide, la charge positive portée par l'ion thiazolium est neutralisée par l'ionisation de la fonction OH portée par le phosphore α.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1762.

[2] A.-M. Chauvet-Monges, C. Rogeret, C. Briand et A. Crevat, *Biochim. Biophys. Acta*, 304, 1973, p. 748.

[3] D. E. Metzler, *The Enzymes*, Acad. Press, New York, 1960.

[4] F. Jordan et Y. H. Mariam, *Microchem. J.*, 22, 1977, p. 182.

[5] A. A. Gallo et H. Z. Sable, *J. Biol. Chem.*, 250, 1975, p. 4986.

[6] A.-M. Chauvet-Monges, M. Hadida et A. Crevat, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 489.

[7] N. Hadjiliadis, J. Markopoulos, G. Pneumatikakis, D. Katakis et T. Theophanides, *Inorg. Chim. Acta*, 25, 1977, p. 21.

[8] A. H. Cain, G. R. Sullivan et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6423.

[9] J. Kraut et H. J. Reed, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 747.

[10] J. Fournier, A.-M. Chauvet-Monges et A. Crevat, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 51.

[11] R. F. W. Hopmann et G. P. Brugnoni, *Nature New Biology*, 246, 1973, p. 157.

[12] J. Pletcher et M. Sax, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3998.

[13] A. Albert et E. P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants*, Chapman et Hal, Londres, 1971.

Laboratoire de Chimie bio-organique, I.U.T., Belle-Beille, 49000 *Angers*.

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-néopentylamine; mise en évidence de 3 hydrates nouveaux*. Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel**, présentée par Georges Champetier.

Les équilibres liquide-solide du système eau-néopentylamine (NP) étudiés pour la première fois mettent en évidence trois hydrates nouveaux. NP.9 H_2O à fusion congruente (+ 5,0), NP.2 H_2O se décomposant péritectiquement à − 54,0°C, NP.H_2O apparaissant à − 76,5°C au cours d'une eutectoïdie et fondant congruement à − 57,8°C. Trois eutexies stables et une métastable sont également décrites.

Liquid-solid equilibria of the binary system water-neopentylamine (NP) are studied for the first time by thermal analysis increasing temperature method. Phase diagram show three hydrates with 9; 2 and 1 H_2O. NP.9 aq and NP.1 aq melt congruently (+ 5 and − 57.5°C) NP.2 aq undergoes peritectic decomposition at − 54°C. Three stable eutexia at − 3.5; − 59.5 and − 63°C and one metastable at − 73.5 are noted. Eutectoïdic reaction take place at − 76.5°C corresponding to NP.1 aq formation from NP.2 aq and NP solid.

Poursuivant l'étude des systèmes binaires dont les constituants sont l'eau et une petite molécule organique ([1]-[2]) nous examinons depuis peu les systèmes eau-amines et avons déjà signalé de nouveaux hydrates à propos des propyl et butylamine ([3] à [5]). Nous décrivons dans la présente Note le diagramme de phases eau-2.2 diméthyl propylamine [néopentylamine $(CH_3)_3-C-CH_2-NH_2$]. Il est reproduit sur la figure avec les compositions pondérales portées en abscisses et la température en degrés Celsius en ordonnées; trois hydrates nouveaux à 9,2 et 1 molécules d'eau y sont visibles.

Les équilibres liquide-solide de ce binaire n'avaient jamais été observés. Nous avons mené notre investigation par analyse thermique directe-différentielle en opérant à l'échauffement sur des mélanges d'abord trempés dans l'azote liquide, puis parfaitement cristallisés [6]. La néopentylamine mise en œuvre est un produit « Fluka puriss » conservé anhydre à l'abri du gaz carbonique de l'air sur tamis moléculaires et pastilles de potasse. Le point de fusion n'est pas porté sur les tables de constantes, nous l'avons trouvé à −56,0°C. L'amine et ses solutions aqueuses cristallisent aisément et les accidents thermiques sont en général exploitables dès la première montée en température.

Les formules des trois hydrates ont été déterminées par l'exploitation calorimétrique des invariants auxquels ils participent.

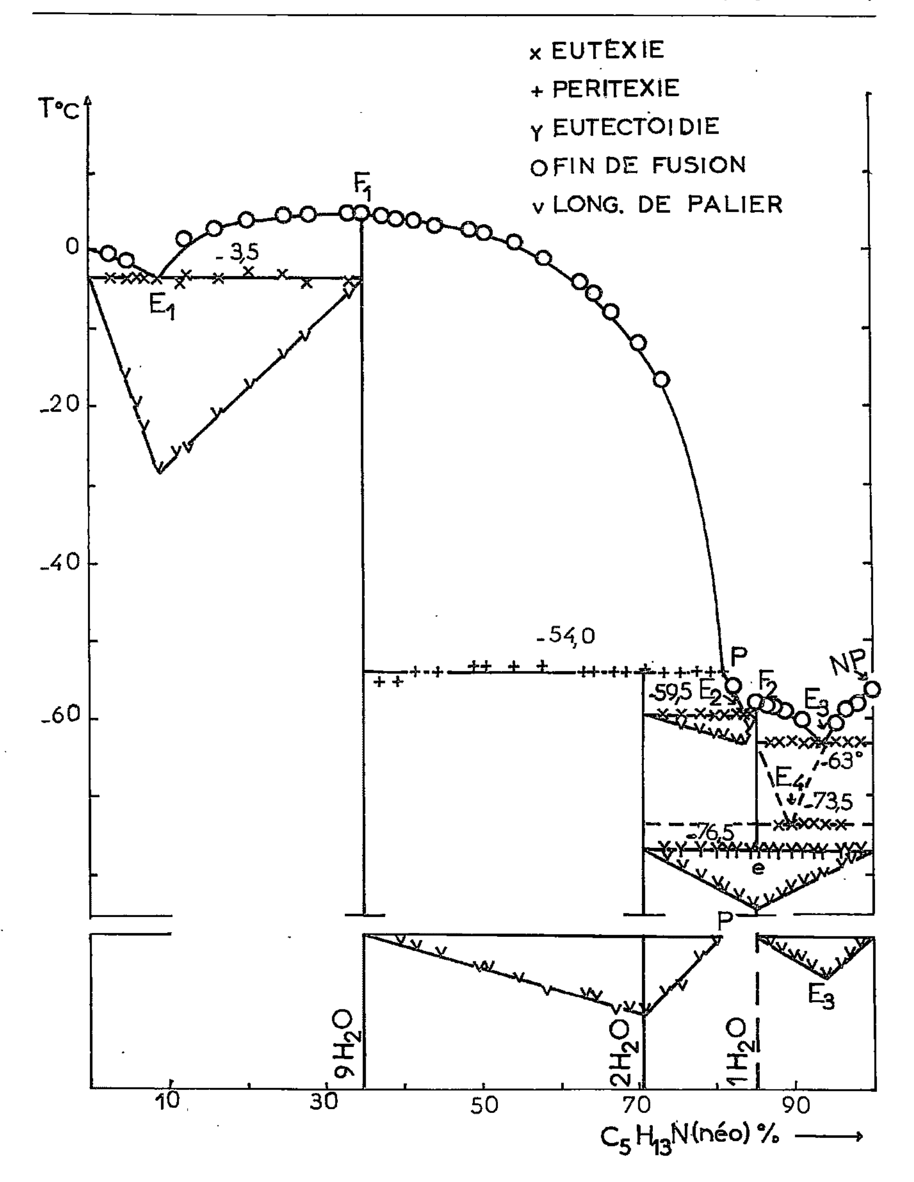
Les invariants. — *L'eutexie glace* E_1 *à* − 3,5°C. — Les courbes d'analyse thermique des mélanges tenant moins de 35 p. cent d'amine n'accusent aucun accident jusqu'à −3,5 où un palier facilement exploitable apparaît. La construction graphique de Tammann auquel il conduit, tracée directement sous l'horizontale d'invariance, montre qu'il s'agit d'une eutexie que nous écrivons

$$\text{à } -3{,}5°\text{C Glace} + \text{Hydrate I (35 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_1\ (8{,}8).$$

La péritexie P *à* −54°C. — Tous les thermogrammes des mélanges de composition comprise entre 35 et 81 p. cent révèlent la présence d'un accident thermique à −54°C. Le triangle de Tammann déplacé vers le bas de la figure en P, montre qu'il s'agit de la décomposition péritectique d'un deuxième hydrate en présence du premier et d'une solution P.

$$\text{à } -54°\text{C Hydrate II (70,5 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate I (35)} + \text{Liq P (81)}.$$

L'hydrate I comportant 35 p. cent de néopentylamine répond à la formule NP.9 H_2O.



L'eutexie E_2 *à* $-59,5°C$. — Entre 70 et 85 p. cent on relève sur les courbes un palier à $-59,5°C$. Le triangle des effets thermiques tracé, avec pour origine l'horizontale d'invariance, fixe les coordonnées des phases qui participent à cette deuxième eutexie.

$$\text{à } -59,5°C \text{ Hydrate II } (70,5) + \text{Hydrate III } (85,4) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_2 \ (84).$$

L'hydrate II à 70,5 p. cent d'amine a pour formule $NP.2\,H_2O$.

L'eutexie E_3 *à* $-63°C$. — Au-delà de 85 p. cent d'amine les enregistrements montrent un palier à —63°C. Le triangle de Tammann déplacé vers le bas de la figure permet d'écrire la réaction.

$$\text{à } -63{,}0°C \text{ Hydrate III } (85{,}4 \text{ p. cent}) + NP_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_3 \ (94{,}0).$$

L'hydrate III comportant 85,4 p. cent de néopentylamine est donc $NP.H_2O$.

Un dernier invariant stable vient confirmer les formules des hydrates II et III et met en lumière la formation eutectoïdique du monohydrate.

L'eutectoïdie e à $-76{,}5°C$. — L'accident qui apparaît sur les courbes de tous les mélanges titrant plus de 71 p. cent est stable car aucun traitement thermique ne l'efface. Il pourrait être interprété comme la transformation allotropique du monohydrate mais nous verrons pourquoi un palier métastable à $-73{,}5°C$ infirme cette hypothèse.

Le Tammann tracé à $-76{,}5°C$ montre que le monohydrate se forme par réaction du dihydrate sur l'amine solide.

$$\text{à } -76{,}5°C \text{ Hydrate II } (70{,}5) + NP_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate III } (85{,}4).$$

L'invariant qui se manifeste dans le même intervalle de composition à $-73{,}5°C$ est métastable puisqu'il suffit d'interrompre la montée en température dès qu'il a eu lieu et de tremper à nouveau le mélange pour qu'il disparaisse au chauffage suivant.

L'eutexie métastable E_4 à $-73{,}5°C$ s'écrit alors :

$$\text{à } -73{,}5°C \ NP.2\,H_2O + NP_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_4 \text{ (environ 89 p. cent).}$$

Le fait qu'une même analyse thermique enregistre successivement les accidents à $-76{,}5$ et à $-73{,}5$ prouve que l'hypothèse d'un monohydrate dimorphe est à écarter.

Le liquidus est tracé en joignant les points de fin de fusion relevés sur tous les thermogrammes. Il est formé de 5 branches : celle de glace OE_1 est courte, le dôme du monohydrate E_1F_1P est par contre très étendu et très aplati, il culmine à 5°C et 35 p. cent, confirmant la formule $NP.9\,H_2O$. Le monohydrate précipite des solutions saturées jusqu'à $-54{,}0°C$. La branche du dihydrate PE_2 très réduite entre -54 et $-54{,}5°C$ peut se prolonger métastable en E_2E_4. Le dôme du monohydrate $E_2F_2E_3$ confirme par son sommet à $-57{,}5°C$ le point de fusion et la formule du monohydrate. Enfin la courte branche de la néopentylamine E_3—NP s'abaisse de $-55{,}5$ à $-63°C$; lorsque le monohydrate ne se forme pas, l'amine solide peut encore précipiter anhydre le long de E_3E_4 métastable.

Ce diagramme met en évidence trois hydrates nouveaux.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T°C	Néopentyl-amine NP (%)	Réaction au refroidissement
Eutexie E_1	$-3{,}5$	Liq E_1 (8,8)	Liq $E_1 \rightarrow$ Glace + NP.9 aq
Peritexie P	$-54{,}0$	Liq P (81,0)	NP.9 aq + Liq P $\rightarrow$ NP.2 aq
Eutexie E_2	$-59{,}5$	Liq E_2 (84)	Liq $E_2 \rightarrow$ NP.2 aq + NP.1 aq
Eutexie E_3	$-63{,}0$	Liq E_3 (94,0)	Liq $E_3 \rightarrow$ NP.1 aq + NP
Eutectoïdie	$-76{,}5$	—	NP.1 aq $\rightarrow$ NP.2 aq + NP
Eutexie métastable E_4	$-73{,}5$	Liq E_4 (89)	Liq $E_4 \rightarrow$ NP.2 aq + NP
Fusion NP.9 aq	$+5{,}0$	—	—
Fusion NP.1 aq	$-57{,}5$	—	—

Nous tenterons d'élucider la structure du plus riche en eau qui peut être un clathrate. Le tableau rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Solid. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
[2] L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
[3] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 9.
[4] R. FAVIER, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 17.
[5] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 488.
[6] A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.

Laboratoire de Chimie physique minérale,
Faculté des Sciences de Luminy, Case officielle n° 901,
70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du potentiel de bandes plates d'une électrode semi-conductrice par des méthodes électriques et optiques.* Note (*) de **Philippe Lemasson** et **Jacques Gautron,** transmise par Paul Caro.

La détermination du potentiel de bandes plates d'une jonction électrolyte/semi-conducteur peut être effectuée d'une part par la mesure de son impédance, d'autre part en lui appliquant une perturbation lumineuse : mesure du photopotentiel à courant nul imposé et mesure du photocourant à potentiel imposé. Une corrélation a été faite entre ces deux types de détermination.

Flat band potential determination of an electrolyte/semiconductor junction can be achieved either by its impedance measurement or by use of a photoperturbation: photopotential measurement at null current imposed and photocurrent at imposed potential. A correlation can be established between these two types of determination.

I. Position du problème. — La connaissance du potentiel de bandes plates V_{bp} d'une électrode semi-conductrice plongée dans un électrolyte indifférent est fondamentale pour l'utilisation électrochimique d'une telle électrode. Ceci a été abondamment développé dans la littérature par exemple par Gerischer [1], nous n'y reviendrons donc pas.

La méthode la plus couramment employée pour parvenir à cette fin est fondée sur l'utilisation pour l'interface électrolyte/semi-conducteur d'un modèle de Mott-Schottky et la mesure de l'impédance de cette interface au moyen d'une perturbation électrique (*cf.* [2] par exemple). De la mesure de cette impédance, on tire la valeur de la capacité de la région de charge d'espace du semi-conducteur en fonction du potentiel continu appliqué à la jonction. On sait, ensuite, qu'il existe une relation du type

$$C_{ce}^{-2}=a\,V+b$$

qui, par extrapolation à $C_{ce}^{-2}=0$, fournit, à $b\,(k\,T/e)$ près, la valeur de V_{bp} recherchée.

Moins exploitées ont été les méthodes optiques. Sur la figure 1, nous avons représenté schématiquement une cellule électrochimique dont l'anode est semi-conductrice. L'influence d'une perturbation lumineuse de longueur d'onde telle que l'énergie des photons incidents à la surface du semi-conducteur soit supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite est, dans tous les cas, de créer des paires électron-trou. Le résultat de cette création est différent suivant que les charges nouvelles ainsi créées peuvent ou non s'écouler : dans le premier cas (courant nul), il y a modification de la charge de la région de charge d'espace et création d'un photopotentiel V_{ph}; dans le deuxième cas (potentiel imposé), il y a apparition d'un photocourant J_{ph} qui peut être expliqué par les réactions électrochimiques notées sur la figure 1, où on a supposé que ne se produisait simultanément aucune réaction de dissolution.

Photopotentiels. — Une analyse détaillée du phénomène a été faite par Boddy et Brattain [3] dans le cas particulier du germanium. Qualitativement, on peut dire que l'action de la lumière revient à créer une différence de potentiel V_{ph} qui tend à aplatir les bandes au voisinage de la surface. En jouant donc sur la courbure de départ, il est imaginable qu'on puisse l'annuler par application de la perturbation lumineuse. On possède alors une détermination du potentiel de bandes plates : pour cette valeur V_{bp}, $V_{ph}=0$.

Photocourants. — Récemment, Reiss [4] a présenté une analyse détaillée de ce phénomène. Son traitement présente l'inconvénient d'aboutir à des expressions analytiques dont l'écriture est complexe et également de faire intervenir expressément un couple redox de type classique (Fe^{2+}/Fe^{3+}), ce qui ne correspond pas au cas qui nous préoccupe ici. Nous avons pensé qu'il était plus simple d'utiliser la théorie de Gärtner [5] concernant les jonctions *p-n*, à

condition de bien préciser au moment de son utilisation expérimentale, quelles en sont les limites de validité. Dans cette théorie, on considère que le photocourant J_{ph} est dû à deux phénomènes distincts et qu'on peut écrire :

$$J_{ph} = J_{ce} + J_d, \tag{1}$$

où J_{ce} est la partie du photocourant due à la couche d'appauvrissement existant en surface du semi-conducteur du fait de la forte courbure des bandes (cf. *fig.* 1) et J_d est celle due à la

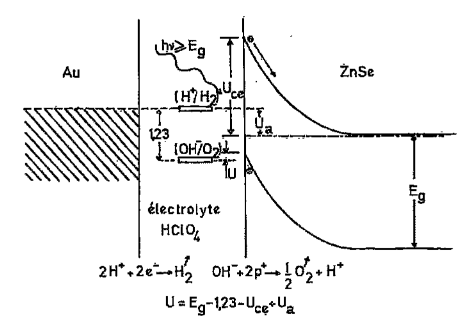


Fig. 1

diffusion. Si on note par α le coefficient d'absorption optique du matériau semi-conducteur, L_p la longueur de diffusion des trous en son sein, D_p leur coefficient de diffusion et W l'épaisseur de la région de charge d'espace, on peut écrire :

$$J_{ce} = -e\,\varphi_0\,(1 - e^{-\alpha W}), \tag{2}$$

$$J_d = -e\,\varphi_0 \frac{\alpha L_p}{1+\alpha L_p} e^{-\alpha W} - e p_0 \frac{D_p}{L_p}, \tag{3}$$

avec

$$W = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon\varepsilon_0\,V_{ce}}{e\,N_D}}, \tag{4}$$

où φ_0 est le flux de photons incidents.

Lorsqu'on travaille au voisinage du seuil d'absorption, le coefficient d'absorption du semi-conducteur devient très grand (au moins 10^3 cm^{-1}) et la partie du photocourant due à la diffusion devient négligeable, les photons étant dans ce cas absorbés entièrement par la charge d'espace. Le photocourant se réduit alors à J_{ce}. Comme alors W est petit (10^{-4} cm), par développement au premier ordre de l'exponentielle, on trouve

$$J_{ph} = e\,\varphi_0\,\alpha\,W = e\,\varphi_0\,\alpha \left(\frac{2\,\varepsilon\varepsilon_0\,V_{ce}}{e\,N_D}\right)^{1/2}. \tag{5}$$

Comme d'autre part on fait l'approximation que $V_{ce} = V_a + \text{Cte}$, cela signifie que J_{ph}^2 est une fonction linéaire de la tension appliquée à l'électrode et que le point d'intersection des droites ainsi obtenues avec l'axe des potentiels fournit la valeur du potentiel de bandes plates. Si, d'autre part, on connaît très précisément les valeurs de φ_0 et de α, on peut, à partir des pentes de ces droites, déterminer N_D.

II. MESURES EXPÉRIMENTALES. EXPLOITATION. — Le support expérimental de ce travail a été réalisé sur une électrode de séléniure de zinc dopée à l'iode, de type *n*, recuite à 900°C en atmosphère saturante de zinc, monocristalline et orientée suivant une face (111). Trois types d'électrolyte ont été employés : $HClO_4$ M, KCl M et KOH M. Ces solutions n'étaient pas désaérées. Tous les potentiels mesurés le sont par rapport à une électrode au sulfate mercureux immergée dans une solution saturée de sulfate de potassium : cette référence est notée esm.

L'appareillage expérimental est semblable à celui utilisé pour un précédent travail [6] : nous ne le décrirons donc pas.

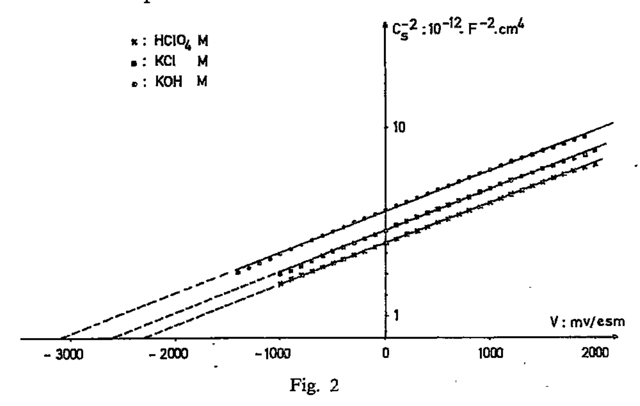


Fig. 2

(*a*) *Mesures d'impédance*. — Elles sont faites à 100 kHz. La figure 2 regroupe les résultats obtenus dans les trois milieux étudiés : on y a représenté $C_s^{-2}=f(V)$. Ce sont des droites dans un large domaine de potentiel. Leur pente permet de calculer le nombre de donneurs ionisés N_D. Nous avons trouvé ici

$$N_D=6{,}8\,.\,10^{17}\ cm^{-3}$$

nombre qu'il faut comparer avec celui obtenu par mesure d'effet Hall, soit $6{,}1\,.\,10^{17}\ cm^{-3}$ [7]. Il y a un très bon accord entre les deux types de détermination.

La détermination du potentiel de bandes plates qu'on peut faire à partir de ces mesures donne les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

Milieu	$HClO_4$	KCl	KOH
V_{bp} (v/esm)	−2,3	−2,6	−3,1

Cette fois encore, la variation de V_{bp} est de 60 mv environ par unité pH.

(*b*) *Mesures sous illumination*. — *Photopotentiels*. — Sur la figure 3, nous avons tracé $V_{ph}=g(V)$, où V est le potentiel de départ imposé. C'est une droite dont l'intersection avec l'axe des potentiels donne une valeur de −1,3 V/esm en milieu KCl. Cette valeur est très éloignée des −2,6 v trouvés précédemment. Ceci peut être expliqué de la façon suivante : la figure 1 montre que la position énergétique du couple H^+/H_2 limite vers le haut la courbure des bandes. De façon pratique, du fait du courant nul imposé, le dégagement de l'hydrogène ne peut avoir lieu et c'est donc le début de ce phénomène qui bloque les potentiels et donc la courbure des bandes à une valeur éloignée de la situation de bandes plates.

Photocourants. — Lorsque l'intensité lumineuse envoyée sur l'électrode n'est pas trop importante, il n'y a pas de réaction de décomposition de celle-ci et le transfert à l'interface se réduit à la réaction électrochimique notée sur la figure 1.

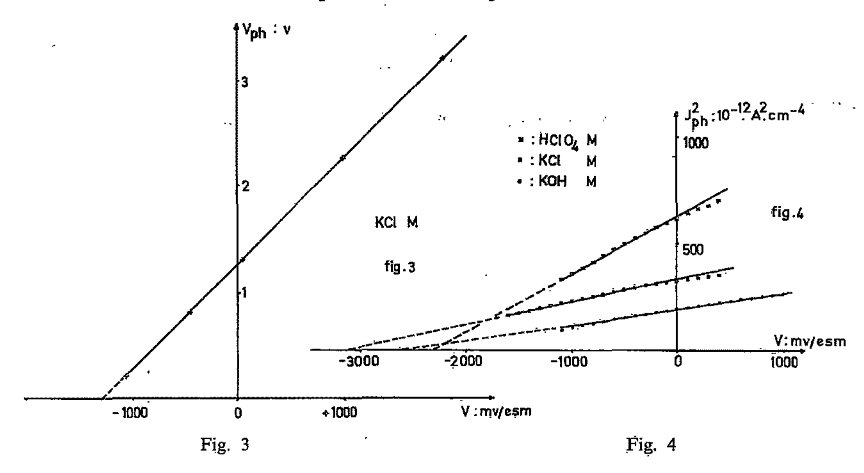


Fig. 3 Fig. 4

Sur la figure 4, nous avons tracé J^2_{ph} en fonction du potentiel appliqué pour une longueur d'onde de lumière incidente de 4 600 Å. Dans chacun des milieux étudiés on obtient une portion linéaire sur un domaine de potentiel d'au moins 1 V. Si la théorie simplifiée de Gärtner exposée précédemment est utilisée, l'extrapolation de ces droites à une valeur de courant nulle donne une mesure du potentiel de bandes plates. Dans ce cas précis, nous avons retrouvé les valeurs déjà déterminées par la mesure d'impédance. Il apparaît donc bien que les approximations faites sont justifiées.

Si les précautions expérimentales prises sont suffisantes, on dispose donc d'au moins deux méthodes permettant de déterminer le potentiel de bandes plates d'une électrode semi-conductrice et de situer ainsi les niveaux d'énergie du solide dans l'échelle de référence que l'on a choisie.

(*) Remise le 18 décembre 1978.

[1] H. Gerischer in *Physical Chemistry*, IX A, H. Eyring, éd., North Holland, Amsterdam, 1970.
[2] V. A. Myamlin et Yu. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1967.
[3] P. J. Boddy et W. H. Brattain, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 101, 1963, p. 683.
[4] H. Reiss, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1978, p. 937.
[5] W. W. Gärtner, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 84.
[6] J. Gautron, P. Lemasson, F. Rabago et R. Triboulet, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 349.
[7] F. Rabago et R. Triboulet, Résultats non encore publiés.

P. L. : *Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon;*
J. G. : *Laboratoire de Physique des Matériaux solides, U.E.R. Sciences*, 37200 *Tours.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement du palladium en tant que membrane de séparation entre le vide et l'acide fluorosulfurique, utilisé comme source de protons.* Note (*) de **Michel Cerles, Chalom Pitti, André Thiébault** et **Michel Herlem,** présentée par Gaston Charlot.

L'extraction des protons de l'acide fluorosulfurique, à travers une membrane en palladium (épaisseur 0,4 mm), vers une électrode collectrice, placée dans le vide (10^{-7} mmHg) peut avoir lieu. La température ne semble pas avoir d'influence. Le système palladium-hydrogène peut aussi être utilisé comme source de protons.

The extraction of protons may take place from fluorosulfuric acid through a palladium membrane (thickness 0.4 mm) to a collector electrode placed in vacuum (10^{-7} mmHg). Temperature has no influence. The palladium-hydrogen system can also be used as proton source.

L'hydrogène existe à l'état ionique (H^+) non seulement dans les décharges électriques à travers le gaz, mais aussi dans quelques métaux tels que le platine et le palladium ([1] à [7]) et même l'or [12]. Cette propriété du palladium ou de l'or peut être utilisée pour permettre la migration des protons ou de H_2 d'une phase à une autre [12]. Dans ce travail, notre objectif était d'extraire les protons d'un milieu très acide (HSO_3F), à travers une membrane en palladium et de les collecter dans le vide sur une électrode. Le choix de l'acide fluorosulfurique comme donneur de protons résulte des considérations suivantes : c'est un acide minéral fort (les protons y sont peu solvatés et le milieu pur est assez bon conducteur) et sa grande réactivité vis-à-vis des ions oxyde doit empêcher la formation d'oxyde sur la surface de la membrane et, enfin, le domaine de température, sous une atmosphère, à l'intérieur duquel on observe l'état liquide est étendu : -80 à $+162$°C, facilitant ainsi l'étude de l'influence de ce paramètre.

Dispositif expérimental. — La membrane de palladium, d'épaisseur 0,4 mm, avait la forme d'un cône (C). Cette membrane devant servir de réservoir pour HSO_3F, la forme conique s'est révélée la plus intéressante. Un effet de pointe prononcé n'a pas été particulièrement recherché; le rayon de courbure de la pointe était de 0,5 mm environ. L'acide fluorosulfurique était placé à l'intérieur du cône, et, de l'autre côté de cette membrane, un vide poussé (10^{-7} mmHg) était maintenu au moyen d'une pompe à diffusion. La cathode (B), collectrice de protons était placée dans l'axe du cône et dans le vide. La contre-électrode, ici une anode (A), par laquelle le circuit électrique était fermé, était un fil de platine plongeant dans l'acide sans contact avec la membrane (voir *fig.* 1).

On est donc en présence d'une cellule d'électrolyse en série avec une cellule à vide, avec, selon l'interface, les réactions indiquées dans le schéma suivant :

anode A | HSO_3F | cône C en palladium | vide | cathode B

$$FSO_3^- - e^- \rightarrow FSO_3 \quad H^+ + e^-_{(Pd)} \rightarrow H^+(H^+, e^-)_{Pd} \quad (H^+, e^-)_{Pd} - e^-_{(Pd)} \rightarrow H^+ \quad H^+ + e^- \rightarrow 1/2\, H_2$$

(H_2 dissous)

Comme on le verra plus tard, quand la tension est appliquée entre A et B, l'intensité mesurée (I_{AB}) est différente de l'intensité mesurée quand la tension est appliquée entre C et B, (I_{CB}). Cette dernière intensité I_{CB} représente le bruit de fond, c'est-à-dire l'intensité obtenue dans l'atmosphère résiduelle de la ligne à vide.

L'appareil de haute tension utilisé était un générateur électrostatique « SAMES type M.G.S.I. » (150 kV).

Résultats. – *Avec l'acide fluorosulfurique, introduit dans le cône*, deux types d'expériences ont été réalisés, selon le traitement préalable de la membrane de palladium :

1° la surface du palladium en contact avec le vide était nettoyée par des décharges électriques dans l'argon, sous $p = 0{,}1$ mmHg, et sous une tension de 600 V entre le cône et l'électrode C, la membrane en palladium étant l'électrode négative (opération répétée 3 ou 4 fois pendant 15 mn).

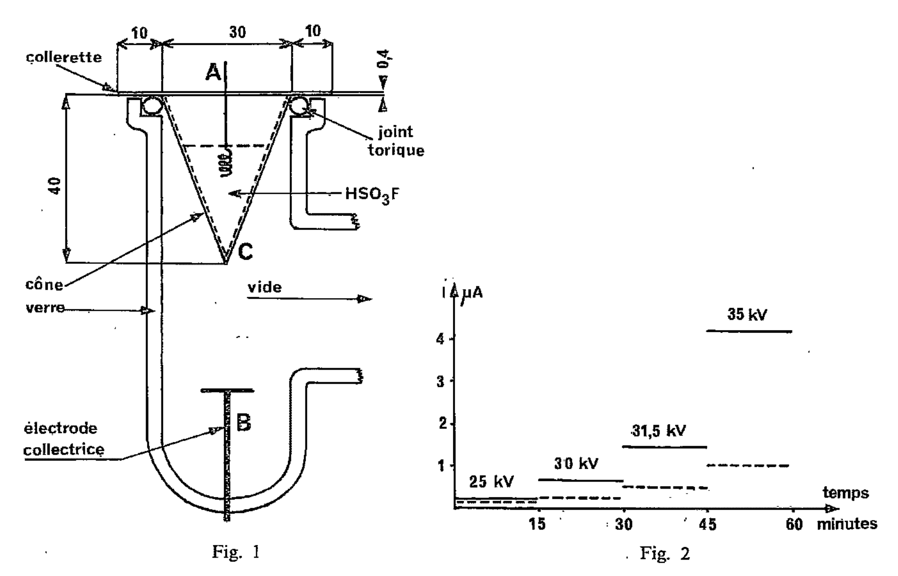


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. – Schéma de la cellule.

Fig. 2. – Premier type d'expérience, avec HSO_3F. Hautes tensions appliquées par étapes. En trait plein : courant détecté I_{AB}. En trait pointillé : bruit de fond I_{BC}.

Pour un vide de 10^{-7} mmHg, différentes tensions, 25, 30, 31,5 et 35 kV ont été successivement appliquées entre le cône C et l'électrode collectrice B (et les intensités correspondantes I_{CB} ont été mesurées) et entre le fil de platine A et l'électrode B (et les intensités correspondantes I_{AB} ont été mesurées).

Il faut noter que pour chaque tension, les intensités étaient mesurées pendant 15 mn au moins, le courant I_{CB}, représentant le bruit de fond étant enregistré préalablement (voir *fig.* 2).

2° la membrane en palladium était nettoyée sous atmosphère réductrice (H_2) à 450°C, pendant 30 mn puis H_2 inclus était entraîné par un courant d'argon pendant 60 mn. Tous les paramètres étant inchangés, vide, distance entre C et B, une tension de 30 kV a été appliquée, et le courant détecté, I_{AB}, enregistré en fonction du temps est représenté sur la figure 3. Lorsque le palier en courant a été atteint, la tension a été portée à 35 kV; le nouveau palier, $I = 3\ \mu A$, était alors atteint en moins de 1 mn contre 7 mn dans le premier cas (voir *fig.* 4).

Influence de la température. — Dans les expériences précédentes, aussi bien celles décrites au paragraphe 1 que celles décrites au paragraphe 2, pour les températures suivantes : +20, +52, +85, +121 et +162°C, et pour des tensions appliquées de mêmes valeurs — tous les autres paramètres étant identiques (vide, distance BC...) — les courants ont été enregistrés en fonction du temps. Aucun changement significatif, à ±5 % près, n'a été décelé sur les phénomènes observés, notamment le temps que met le courant observé à atteindre sa valeur maximale.

En l'absence d'acide fluorosulfurique dans le cône C, un troisième type d'expérience a été réalisé, en utilisant la combinaison H_2-Pd comme source de protons. Dans ce cas, le cône était chargé en H_2, et pour un vide identique à celui des expériences précédentes, les tensions — toujours de mêmes valeurs : 25, 30, 31,5 et 35 kV — étaient appliquées cette fois entre B et C. Les résultats sont similaires à ceux représentés sur la figure 4, avec toutefois un courant

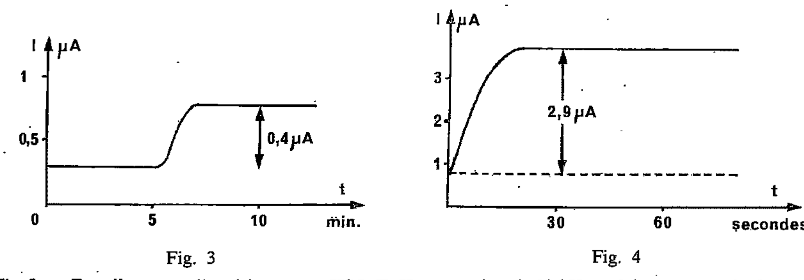


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Deuxième type d'expérience avec HSO_3F. Haute tension de 30 kV soudainement appliquée.

Fig. 4. — Deuxième type d'expérience avec HSO_3F. Augmentation de la tension appliquée de 30 à 35 kV.

détecté moins élevé, de 10 % environ; ces expériences faisant suite à celles avec HSO_3F, le vieillissement du palladium expliquant cette diminution. Dans ce cas nous n'avons pas fait varier le facteur température. Il faut noter que la valeur du courant résiduel n'était pas accessible directement.

La reproductibilité des résultats, dans chacun de ces trois types d'expérience, a été observée pour trois essais au moins.

Évolution du palladium en fonction des essais successifs. — Tout au long de nos expériences, nous avons constaté une décroissance constante des courants détectés, sauf ceux correspondant au bruit de fond. Un changement concomitant de l'apparence de la surface du palladium a été décelé : celle-ci devenant de plus en plus bosselée avec le temps, tandis que le métal paraissait de plus en plus terne.

Discussion et conclusion. — Bien qu'il n'ait pas été possible d'identifier formellement les espèces responsables des courants électriques, nous pensons qu'il s'agit de protons. En effet, une augmentation du courant a pu être mise en évidence quand HSO_3F était placé dans le cône ou quand H_2 était inclus dans le palladium.

La température, dans l'intervalle considéré, +20+162°C, ne semble pas avoir d'effet sur les phénomènes observés. Ce fait écarte la possibilité d'un phénomène thermo-ionique ou la désorption d'un gaz. Cette absence d'effet de T est analogue à celui qui a lieu dans l'effet tunnel. Ainsi nous avons trouvé que Log I était une fonction linéaire de 1/V ce qui est compatible avec notre hypothèse, bien que le nombre de points expérimentaux soit petit.

L'évolution de nos résultats avec le temps peut être attribuée au vieillissement du palladium, conduisant à une faible porosité ([8], [9]).

Une caractéristique importante de nos résultats se décèle sur la figure 3 : le courant augmente 6 mn après qu'une tension de 30 kV ait été appliquée entre le fil de platine A et l'électrode collectrice B. Cette période est compatible avec un phénomène de diffusion des protons à travers la membrane de palladium. Toutefois, dans les premiers types d'expérience, on ne peut pas écarter, pour la membrane, la possibilité d'un rôle d'électrode produisant H_2 qui diffuserait vers le vide, d'où un accroissement du bruit de fond. Il faut noter que, dans tous les cas, le volume de H_2 produit par seconde, sous 10^{-7} mmHg, ne dépasse pas le 1/10 du volume de la cellule, non compris le volume de la tubulure conduisant à la pompe secondaire. Par ailleurs nous n'avons pas décelé de variation de pression au cours de nos expériences.

Il semble donc possible d'extraire les protons de HSO_3F, à travers une membrane de palladium, vers une électrode collectrice placée dans le vide.

En utilisant des alliages argent-palladium [10] ou platine-palladium [11], il doit être possible d'éviter le vieillissement observé de la membrane.

(*) Remise le 27 novembre 1978; acceptée après révision, le 15 janvier 1979.

[1] (*a*) A. Cohen et W. Specht, *Z. Phys.*, 62, 1930, p. 1; (*b*) A. Cohen et H. Jurgens, *Z. Phys.*, 72, 1931, p. 179; (*c*) A. Cohen et K. Sperking, *Z. Phys.*, 83, 1933, p. 291.
[2] B. Duhm, *Z. Phys.*, 94, 1935, p. 434 et 95, 1935, p. 801.
[3] C. Wagner et C. Heller, *Z. Phys. Chem.*, 46, B, 1940, p. 242.
[4] J. W. Simons et T. B. Flanagan, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1665.
[5] H. Sainte Claire Deville et L. Troost, *Comptes rendus*, 57, 1863 p. 965.
[6] H. Sainte Claire Deville, *Comptes rendus*, 59, 1864, p. 102.
[7] T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc.*, 156, 1866, p. 415.
[8] F. Loessner, *Dissertation*, Leipzig, 1911.
[9] W. Krause et L. Kahlenberg, *Trans. Electrochem. Soc.*, 68, 1935, p. 449.
[10] A. S. Darling, *Platin Metals Rev.*, 7, 1963, p. 126.
[11] F. A. Lewis, *The palladium-hydrogen system*, p. 116, Academic press, 1967.
[12] F. Chao et M. Costa, *L'hydrogène dans les métaux*, 2e Congrès International, Paris, 1977.

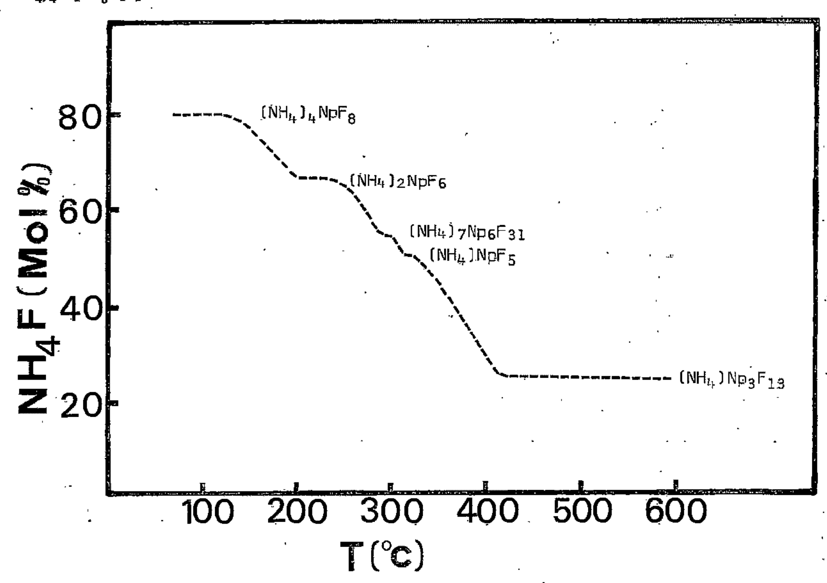
Laboratoire de Chimie analytique générale, Associé au C.N.R.S., L.A. 28,
E.S.P.C.I., 10, *rue Vauquelin*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système : fluorure de neptunium (IV)-fluorure d'ammonium.*
Note (*) de **Hicham Abazli, José Jové, Monique Pagès,** présentée par Georges Champetier.

Quatre nouveaux fluorures de neptunium (IV) ont été mis en évidence : $(NH_4)_2NpF_6$, $(NH_4)_7Np_6F_{31}$, $(NH_4)NpF_5$ et $(NH_4)Np_3F_{13}$.
Des monocristaux de la phase $(NH_4)U_3F_{13}$ ont été préparés. Ils présentent une symétrie orthorhombique avec un groupe spatial : $P\,c\,m\,m$, $P\,c\,m\,2_1$ ou $P\,c\,2\,m$.

The following new fluorides of neptunium IV: $(NH_4)_2NpF_6$, $(NH_4)_7Np_6F_{31}$, $(NH_4)NpF_5$, *and* $(NH_4)Np_3F_{13}$ *have been prepared. Single crystals of* $(NH_4)U_3F_{13}$ *have been synthesized.*

Les recherches sur les fluorures de transuraniens au degré d'oxydation +4 avec les éléments monovalents : Li [1], K [2], Rb [3] et Tl [4] ont été étendues au système florure de neptunium-fluorure d'ammonium pour lequel un seul composé était connu : $(NH_4)_4NpF_8$ [5].



Thermogramme des fluorures de neptunium et d'ammonium (sous argon).

Nous avons identifié quatre nouvelles phases : $(NH_4)_2NpF_6$, $(NH_4)_7Np_6F_{31}$, $(NH_4)NpF_5$ et $(NH_4)Np_3F_{13}$, qui sont préparées par réaction entre l'hydrofluorure d'ammonium et le bioxyde de neptunium sous atmosphère d'argon. Les températures de réaction sont comprises entre 100 et 500°C, comme l'illustre le schéma de la figure. Le domaine de stabilité thermique des phases $(NH_4)_7Np_6F_{31}$ et $(NH_4)NpF_5$ est très étroit. Notons qu'à 650°C, la réaction de thermolyse sous courant de ($HF + O_2$) donne naissance a du tétrafluorure de neptunium pur et bien cristallisé.

$(NH_4)_2NpF_6$. — Ce fluorure présente un spectre de diffraction X (tableau I) analogue à celui de la variété basse température de $(NH_4)_2UF_6$ [6], dont les caractéristiques cristallographiques sont encore inconnues.

TABLEAU I

$(NH_4)_2NpF_6$

d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
6,07	TF	2,824	m	1,964	m	1,656	f
4,71	m	2,807	m	1,957	f	1,651	f
3,75	m	2,561	f	1,931	tf	1,643	f
3,53	m	2,365	m	1,791	m	1,598	f
3,51	m	2,256	m	1,767	tf	1,576	tf
3,19	F	2,198	m	1,706	f	1,546	tf
3,05	m	2,034	m	1,691	m	1,495	tf

TABLEAU II

$(NH_4)\ NpF_5$

d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}	d_{obs}	I_{rel}
8,38	tf	3,47	m	2,688	f	2,174	tf
6,99	F	3,41	m	2,619	f	2,070	f
5,25	f	3,23	f	2,562	f	1,960	tf
4,98	f	3,16	m	2,450	tf	1,943	tf
4,51	tf	3,13	f	2,410	tf	1,830	tf
4,42	tf	3,05	tf	2,310	tf	1,792	tf
4,31	f	3,03	f	2,260	f	1,695	tf
3,69	m			2,202	f		

TABLEAU III

	$(NH_4)\ U_3F_{13}$		$(NH_4)\ Np_3F_{13}$		
h k l	d_{obs}	d_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	I_{rel}
0 1 0	8,05	8,04	7,93	7,94	M
1 0 0	7,38	7,37	7,30	7,30	f
1 0 1	5,57	5,56	5,49	5,50	M
1 1 0	5,43	5,43	5,35	5,37	f
1 1 1	4,58	4,57	4,52	4,52	M
0 0 2	4,23	4,23	4,19	4,19	M
0 2 0	4,02	4,02	3,97	3,97	f
0 1 2	3,74	3,75	3,70	3,71	f
1 0 2	3,67	3,67	3,63	3,63	F
1 2 0	3,53	3,53	3,48	3,48	F
2 0 1	3,37	3,33	3,33	3,34	F
1 1 2	3,34	3,34	3,30	3,30	f
1 2 1	3,25	3,25	3,22	3,22	F
2 1 1	3,11	3,11	3,08	3,08	M
0 2 2	2,919	2,916	2,880	2,864	M
1 2 2	2,712	2,712	2,683	2,682	M
0 3 0	2,684	2,682	2,648	2,647	f
1 0 3	2,636	2,636	2,608	2,612	f
2 2 1	2,585	2,588	2,558	2,558	M
1 3 0	2,519	2,520	2,488	2,438	tf

	$(NH_4)\ U_3F_{13}$		$(NH_4)\ Np_3F_{13}$		
h k l	d_{obs}	d_{cal}	d_{obs}	d_{cal}	I_{rel}
1 3 1	2,418	2,416	2,384	2,386	tf
3 1 0	2,352	2,351	2,333	2,326	f
2 2 2	2,287	2,287	2,260	2,262	f
3 1 1	2,265	2,265	2,238	2,241	f
2 0 3	2,241	2,241	2,215	2,220	tf
2 1 3	2,159	2,159	2,137	2,138	f
0 0 4	2,118	2,117	2,100	2,098	f
3 2 0	2,097	2,098	2,076	2,074	M
0 1 4	2,047	2,047	2,029	2,028	f
1 0 4	2,032	2,035	2,015	2,016	F
0 4 0	2,010	2,011	1,988	1,985	M
2 2 3	1,957	1,958	1,937	1,937	F
1 4 1	1,891	1,891	1,866	1,867	tf
0 2 4	1,874	1,973	1,855	1,855	M
3 0 3	1,853	1,857	1,836	1,835	f
2 0 4	1,836	1,836	1,826	1,818	f
1 2 4	1,816	1,816	1,797	1,797	f
1 4 2	1,763	1,764	1,744	1,742	f
2 4 1	1,727	1,728	1,708	1,707	M

$(NH_4)_7Np_6F_{31}$. — Il est très difficile d'obtenir ce composé exempt du fluorure $(NH_4)NpF_5$ de stœchiometrie très voisine. Le diffractogramme de $(NH_4)_7Np_6F_{31}$ s'indexe selon une maille hexagonale avec les paramètres

$$a = b = 15,27 \pm 0,02\,\text{Å}, \qquad c = 10,40 \pm 0,01\,\text{Å}.$$

$(NH_4)NpF_5$. — Le spectre de diffraction X de ce composé (tableau II) est analogue à celui du fluorure de neptunium de stoechiometrie 7/6. Nous avons réalisé une étude de résonance Mössbauer (^{237}Np) sur ces deux composés. Les spectres obtenues à 4,2 K montrent des valeurs de déplacement isomérique différentes, ce qui permet de conclure à l'existence de deux composés distincts.

Tableau IV

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
$(NH_4)\,U_3F_{13}$	7,375 ± 0,002	8,045 ± 0,002	8,468 ± 0,002
$(NH_4)\,Np_3F_{13}$	7,298 ± 0,005	7,942 ± 0,005	8,392 ± 0,005

$(NH_4)\,Np_3F_{13}$. — Ce composé est isotype de $(NH_4)\,U_3F_{13}$ (tableau III) dont la structure est inconnue. Nous avons pu préparer des monocristaux de cette phase par la technique des flux de chlorures [7]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange NH_4Cl-$ZnCl_2$ de composition voisine de celle de l'eutectique. L'étude d'un monocristal de $(NH_4)\,U_3F_{13}$ sur caméra de précession et chambre de Weissenberg a permis d'établir que la maille est de symétrie orthorhombique avec les valeurs de paramètres indiquées dans le tableau IV.

Le groupe de Laüe (*m m m*) et les règles d'extinction (0 *h l*, avec 1 = 2*n*) sont compatibles avec trois groupes d'espace : P *c m m*, P *c m* 2_1, P *c* 2 *m*.

L'étude structurale complète de cette phase $(NH_4)\,U_3F_{13}$ est en cours.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] J. Jove et A. Cousson, *Radiochimica Acta*, 24, 1977, p. 73.
[2] H. Abazli, *Thèse*, Paris, 1978.
[3] J. Jove et M. Pages (à paraître).
[4] J. Jove, M. Pages et W. Freundlich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, H. H. Hyman, éd., *Memorial Issue*, 1976, p. 489.
[5] L. B. Asprey, F. H. Kruse et R. A. Penneman, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 544.
[6] R. Benz, R. M. Douglass, F. H. Kruse et R. A. Penneman, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 799.
[7] A. Cousson, M. Pages, J. C. Cousseins et A. Vedrine, *J. Cryst. Growth*, 40, 1977, p. 157.

Laboratoire Curie, Service des Transuraniens,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Données cristallographiques relatives aux composés définis du système* Bi_2O_3-SrO. Note (*) de **Pierre Conflant** et **Jean-Claude Boivin,** présentée par Georges Champetier.

L'étude du système Bi_2O_3-SrO a permis, outre la mise en évidence de plusieurs solutions solides, la caractérisation de trois composés définis : $SrBi_2O_4$, $Sr_2Bi_2O_5$ et $Sr_3Bi_2O_6$. $Sr_2Bi_2O_5$ cristallise dans le système orthorhombique : $a=12{,}293$ (2), $b=7{,}651$ (2), $c=6{,}172$ (1) Å. Un quatrième composé, contenant du bismuth au degré V, est également signalé.

Investigations in Bi_2O_3-SrO system have been carried out by X-ray diffraction, DTA and high temperature X-ray analysis: three stoichiometric compounds, $SrBi_2O_4$, $Sr_2Bi_2O_5$ and $Sr_3Bi_2O_6$, have been characterized. $Sr_2Bi_2O_5$ crystallises in orthorhombic system with $a=12{,}293$ (2), $b=7{,}651$ (2), $c=6{,}172$ (1) Å. Under oxidising conditions, a compound containing Bi (V) is reported.

Le diagramme des phases solides du système oxyde de bismuth-oxyde de strontium a récemment fait l'objet d'une description détaillée [1]. Dans la partie riche en SrO, sont caractérisés des composés de formule $SrBi_2O_4$, $Sr_2Bi_2O_5$ et $Sr_3Bi_2O_6$ tandis que, dans le domaine riche en Bi_2O_3, voisinent des solutions solides à lacunes anioniques α (c. f. c.), β_1 et β_2 (rhomboédriques) et γ (quadratique).

La présente Note rassemble les données cristallographiques relatives aux composés définis de ce système.

Ils sont aisément obtenus à partir des mélanges stœchiométriques d'oxyde de bismuth et de carbonate de strontium portés à 750°C en nacelle d'or pendant 48 h. A l'issue de ce traitement, un broyage d'homogénéisation est effectué et les produits sont reportés 24 h à la même température. Un recuit à 650°C suivi d'une trempe à l'air permet d'obtenir $SrBi_2O_4$, $Sr_2Bi_2O_5$ ainsi que le mélange biphasé permettant d'atteindre ultérieurement $Sr_3Bi_2O_6$.

$SrBi_2O_4$ est stable jusqu'à 780°C. Au-dessus de cette température il se décompose en un mélange de deux solutions solides limites β_1 et γ. Sa maille cristalline n'a pu être identifiée.

Le tableau I fournit les données de son spectre de diffraction à température ambiante.

TABLEAU I

Spectre de poudre de $SrBi_2O_4$

d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
9,633	MF	3,164	TF	2,489	f	1,871	M
6,079	M	3,108	M	2,477	mf	1,843	f
5,185	tf	3,038	TF	2,451	f	1,816	f
4,806	MF	2,972	M	2,307	M	1,803	M
3,627	f	2,955	M	2,271	f	1,791	f
3,601	f	2,832	f	2,178	F	1,786	tf
3,450	F	2,741	M	2,120	M	1,771	f
3,420	f	2,671	Mf	2,083	tf	1,756	f
3,352	M	2,640	f	1,991	f	1,732	f
3,207	F			1,919	f		

$Sr_2Bi_2O_5$ est stable jusqu'à 940°C, température à laquelle il se décompose en un mélange de $Sr_3Bi_2O_6$ et de solution solide γ. Des monocristaux de $Sr_2Bi_2O_5$ ont été isolés et étudiés : ce sont des plaquettes de symétrie orthorhombique. Les paramètres mesurés sur les

diagrammes de Weissenberg et affinés sur chambre de Guinier valent : $a=12{,}293$ (2), $b=7{,}651$ (2), $c=6{,}172$ (1) Å et permettent l'indexation du spectre de poudre (tableau II).

La masse volumique mesurée ($d=6{,}52$ g/cm^3) indique la présence de 4 unités formulaires par maille. Le groupe d'espace est $Pc2m$, $Pcm2_1$ ou $Pcmm$.

TABLEAU II

Spectre de poudre de $Sr_2Bi_2O_5$

$a=12{,}293$ (2), $b=7{,}651$ (2), $c=6{,}172$ (1) Å

d	*h k l*	I	*d*	*h k l*	I
7,164	2 0 0	f	1,840	5 2 2	M
4,678	2 0 1	f	1,801	7 2 0	tf
3,698	1 2 0	F	1,798	1 2 3	tf
3,173	1 2 1	F	1,787	8 0 0	tf
3,092	4 0 1	TF	1,783	4 0 3	f
2,984	3 2 0	f	1,730	7 2 1	f
2,834	2 0 2	f	1,694	3 2 3	f
2,688	3 2 1	M	1,627	4 4 1	F
2,371	1 2 2	M	1,587	2 4 2	tf
2,292	5 2 0	f	1,557	7 2 2	f
2,147	5 2 1	F	1,547	8 0 2	f
1,978	2 0 3	tf	1,544	7 3 1	f
1,914	2 1 3	M	1,531	5 2 3	f
1,887	6 0 2	tf			

REMARQUE. — Le composé est isolé à température ambiante sous une forme métastable. En effet, un recuit à 500°C entraîne une décomposition partielle en $SrBi_2O_4$ et SrO. Ceci est confirmé par la diffraction X à haute température, sur grille d'or, qui montre l'apparition vers 400°C des réflexions de $SrBi_2O_4$ et de SrO aux côtés de celles de $Sr_2Bi_2O_5$. A partir de 600°C, $SrBi_2O_4$ et SrO réagissent et seules subsistent alors les raies de $Sr_2Bi_2O_5$.

Cette température peut donc être considérée comme une limite inférieure de stabilité de ce composé.

$Sr_3Bi_2O_6$, stable de 770°C jusqu'à 995°C, peut être obtenu par trempe à l'air à température ordinaire, mais après quelques heures de contact avec l'atmosphère ambiante, il se transforme en une phase amorphe, non identifiée. Des essais ont montré que la décomposition peut être attribuée à l'action de l'humidité atmosphérique, ce qui est sans doute lié à la proportion importante de SrO contenu dans cette phase. Son spectre de poudre, mesuré à 840°C, est répertorié dans le tableau III.

TABLEAU III

Spectre de poudre de $Sr_3Bi_2O_6$ *mesuré à 840°C*

d	I	*d*	I	*d*	I	*d*	I
9,581	f	3,084	TF	2,024	tf	1,633	f
7,144	tf	3,005	f	1,996	tf	1,580	M
6,228	tf	2,895	tf	1,966	tf	1,572	f
4,735	F	2,823	f	1,960	tf	1,538	M
4,447	M	2,728	f	1,910	f	1,405	M
4,296	M	2,632	f	1,895	f	1,391	f
4,055	F	2,548	f	1,828	F	1,383	M
3,797	f	2,233	tf	1,811	F		
3,748	f	2,210	TF	1,763	M		
3,168	TF	2,029	tf	1,743	tf		

Enfin, dans le domaine riche en SrO, l'influence d'une atmosphère oxydante n'est plus négligeable, ainsi que l'ont noté Scholder et coll. [2] : en présence d'oxygène, se manifeste, au-delà de la composition correspondant à $Sr_2Bi_2O_5$, un composé qui apparaît pur pour une valeur proche de 6 SrO, Bi_2O_3. Alors que la couleur des phases isolées s'atténue au fur et à mesure que la teneur en SrO augmente, ce composé a une teinte jaune intense qui peut être attribuée à la présence de Bi(V). L'intervention de l'oxygène dans sa formation est mise en évidence par chauffage à 850°C d'un mélange Bi_2O_3, 6 SrO en tube scellé sous vide : le composé dont la formation est observée à l'air n'apparaît plus; on aboutit à un mélange biphasé de $Sr_3Bi_2O_6$ et de SrO. L'examen du diagramme de diffraction X, à haute température, sous courant d'azote, conduit aux mêmes conclusions. L'étude de cette phase est actuellement en cours.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] R. Guillermo, P. Conflant, J. C. Boivin et D. Thomas, *Rev. Chim. Min.*, 15, 1978, p. 153.
[2] R. Scholder, K. W. Ganter, H. Glaser et G. Merz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319, 1963, p. 375.

Laboratoire de Cristallochimie,
École nationale supérieure de Chimie de Lille, B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de formation et de coupure de la liaison phosphore carbone dans le motif* $(R'O)_4$ P—C (R). Note (*) de **Ramon Burgada, Ali Mohri** et **Yehia El Khoshnieh,** présentée par Henri Normant.

Les composés du titre dans lesquels R est un groupe vinylique carbonylé sont obtenus par addition des spirophosphorannes à liaison P—H sur les acétyléniques mono ou dicarboxylés. L'addition des amines sur le groupe vinyle conduit à un système saturé. L'alcoolyse de ces différentes structures, avec conservation de la structure pentacoordinée, est étudiée.

The title compound is obtained by addition of spirophosphoranes containing P—H bond on acetylene mono and di carboxylates, R = vinylic substituted function. The addition of amines on R gives rise to the title compound with R = saturated group. A study of alcoholysis of R in various systems was made.

Dans un précédent travail nous avons décrit la synthèse et la structure de vinylphosphorannes, par exemple **5**, obtenus par addition du spirophosphoranne **1** sur la triple liaison des acétylènes mono et dicarboxylates [1] :

1, **2**, **3**, **4**

5 R = H, **6** R = Me, **7**

Contrairement au phosphoranne **1** qui s'additionne exothermiquement sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, le spirophosphoranne **2**, dont le carbone des cycles est substitué par des groupements CH_3, ne réagit qu'en présence d'initiateurs de radicaux (AIBN) pour conduire au spirophosphoranne **6** avec un rendement de 95 %.

Les deux isomères H en *cis* par rapport à P et H en *trans* par rapport à P ont été séparés par cristallisation dans l'éther :

6 *cis* δ $^{31}P - 42.10^{-6}$, δ H—C=C—P doublet $6,78.10^{-6}$, J22, 5 Hz; F 110°; $(CDCl_3)$;

6 *trans* δ $^{31}P - 40.10^{-6}$, H—C=C—P doublet $6,48.10^{-6}$, J45 Hz, huile; $(CDCl_3)$.

L'oxazaspirophosphoranne **3** s'additionne exothermiquement pour conduire au phosphite **7** δ $^{31}P + 135.10^{-6}$; l'isomère *cis* se forme à 80 %; la distillation du produit brut à 160-180° 10^{-3} équilibre le mélange.

7 *cis* δ ^1H : NMe $2,52.10^{-6}$ (S); CH_2N $3,03.10^{-6}$ (t); CH_3—OC(=O) 3,57 et $3,79.10^{-6}$ (S), H—C=C $4,74.10^{-6}$ (S); CH_2OP (6H) multiplet centré à $3,72.10^{-6}$ (C_6D_6); ν C=O 1690

et 1745 cm^{-1}, ν C=C 1580 cm^{-1}, ces valeurs ont été comparées avec celles du composé :

$$(Me_2N)(MeOOC)C=C(H)(COOMe)$$

décrit par Huisgen et coll. [2] : il y a parfaite concordance.

Enfin l'oxazaspirophosphoranne **4** conduit à une structure pentacoordinée comme **5** et **6**.

Comme dans l'addition des spirophosphorannes à liaison P—H sur les doubles liaisons [3], nous observons ici deux types de réactions :

1° réactions ioniques, résultant de l'intervention de la forme tautomère tricoordinée du spirophosphoranne, qui conduisent soit à un composé pentacoordiné comme **5**, soit à un composé tricoordiné comme **7**;

2° réactions radicalaires, résultant probablement de l'intervention du radical spirophosphorannyle [4], qui conduisent à des composés pentacoordinés comme **6**.

La double liaison des vinyl phosphorannes est susceptible d'additionner les nucléophiles protiques comme les amines ou l'ammoniac, exemple :

$$\left(\begin{array}{c} R\rangle\!\!-O \\ | \\ R\rangle\!\!-O \end{array}\right)_2 P-C(COOMe)=CHCOOMe + Me_2NH$$

5, R = H; **6**, R = Me;

$$\xrightarrow[C_6H_6]{20°} \left(\begin{array}{c} R\rangle\!\!-O \\ | \\ R\rangle\!\!-O \end{array}\right)_2 P\ CH(COOMe)-CH(NMe_2)(COOMe)$$

8, R = H; **9** R = Me.

8 est constitué de deux diastéréoisomères séparables par cristallisation dans l'éther **8** *a* F 95° et **8** *b* F 110°, Rdt 75 %;

8 *a* δ $^{31}P - 15.10^{-6}$, δ ^{1}H, $2{,}28.10^{-6}$ (6 H) NMe_2; **8** *b* δ $^{31}P - 13.10^{-6}$, δ ^{1}H $2{,}32.10^{-6}$ (6 H) NMe_2.

9 δ $^{31}P - 29.10^{-6}$, δ ^{1}H, 1,12—1,23 et $1{,}41.10^{-6}$, 24 H des cycles; 2,4 et $2{,}5.10^{-6}$ (S), 6 H de Me_2; 3,50 — 3,55 — 3,57 et $3{,}63.10^{-6}$ (S), 6 H de OMe; multiplet centré à $4{,}08.10^{-6}$, 2 H de CH—CH.

Tandis que l'addition des hydrogènes phosphonate sur la double liaison des vinyl phosphorannes est lente, l'addition des phosphorannes à liaison P—H sur la double liaison des vinyl phosphonate est exothermique :

$$\left(\begin{array}{c} \ulcorner O \\ \llcorner O \end{array}\right)_2 P\,C(COOMe) = CH\,COOMe + (MeO)_2P(=O)H \xrightarrow{140°}$$

$$(MeO)_2\,P(=O)-C(COOMe)=CH\ COOMe + \left(\begin{array}{c} \ulcorner O \\ \llcorner O \end{array}\right)_2 PH \xrightarrow{exoth}$$

$$\left(\begin{array}{c} \ulcorner O \\ \llcorner O \end{array}\right)_2 P-CH(COOMe)-CH(COOMe)-P(=O)(OMe)_2$$

10

Ainsi le composé **8** qui est un dérivé phosphoré de l'acide aspartique est très r
dement alcoolysé à température ordinaire avec coupure de la liaison P–C, mise
liberté de l'aspartate de méthyle et formation d'un pentaoxyphosphoranne **11** :

$$\left(\begin{array}{c}\ulcorner O\\ \llcorner O\end{array}\right)_2 P-\underset{\underset{COOMe}{|}}{CH}-CH\begin{array}{l}NMe_2\\ COOMe\end{array} \xrightarrow[20°]{MeOH} \underset{\underset{COOMe}{|}}{CH_2}-CH\begin{array}{l}NMe_2\\ COOMe\end{array} + \left(\begin{array}{c}\ulcorner O\\ \llcorner O\end{array}\right)_2 POMe$$

(6) **11** (3)

Les produits de cette réaction sont facilement identifiables car déjà décrits. C
réaction se réalise vraisemblablement par l'intermédiaire d'un complexe hexacoor
dont la formation est assistée par la présence du groupe basique NMe_2. En effe
vinylphosphoranne **5** est également alcoolysé à température ordinaire mais seulem
en présence d'un agent basique comme NaOMe, avec formation de maléate e
fumarate de méthyle ainsi que du phosphoranne **11**. Il en est de même du composé

$$\left(\begin{array}{c}\ulcorner O\\ \llcorner O\end{array}\right)_2 P-\overset{H}{\underset{\underset{COOMe}{|}}{C}}-\overset{COOMe}{\underset{H}{C}}-\underset{\overset{\|}{O}}{P}(OMe)_2 \xrightarrow[MeONa]{MeOH} (MeO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}\,\underset{\underset{COOMe}{|}}{CH}-CH_2COOMe + \left(\begin{array}{c}\ulcorner O\\ \llcorner O\end{array}\right)_2 P\ldots$$

10 **12** (7) **11**

Cette dernière réaction nous montre que seule la structure pentacoordinée plus
trophile que la structure tétracoordinée de la même molécule est alcoolysée.

L'étude des réactions d'hydrolyse, en cours, permet également d'observer la ruptu
température ordinaire de la liaison P–C.

Les spectres de ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil « Jeol C60 HL » avec H
comme référence externe et comptés négativement vers les champs forts. Les spe
de ^{1}H ont été enregistrés sur un appareil « Jeol MH 100 ».

(*) Remise le 29 janvier 1979.

[1] R. Burgada, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 849.
[2] R. Huisgen, K. Herbig, A. Siege et H. Heber, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2526.
[3] C. Laurenço et R. Burgada, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2253.
[4] D. Griller et B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 42, 1972, p. 47.
[5] R. Burgada, *Colloque Structure et Réactivité en Chimie du Phosphore*, Strasbourg, 1978.
[6] Curtius, *J. Für Prakt. Chem.*, 95, 1917, p. 347.
[7] R. R. Hindersinn et R. S. Ludington, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4020.

Laboratoire de Chimie des Organo-Élé
Tour 44-45, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cede*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Eau-dodécane-p-octylbenzène sulfonate de sodium-pentanol.*

Note (*) de **Anne-Marie Bellocq, Jacques Biais, Dominique Bourbon, Bernard Clin, Pierre Lalanne** et **Bernard Lemanceau,** transmise par Adolphe Pacault.

Dans certaines conditions de salinité trois régions triphasiques sont observées dans le diagramme de phase du système eau salée-dodécane-pentanol-octylbenzène sulfonate de sodium; deux d'entre elles sont caractérisées par la coexistence de deux micro-émulsions en équilibre avec soit une phase aqueuse, soit une phase organique.

Under some conditions of salinity, three three-phase regions are observed in the phase diagram of the brine-dodecane-sodium octylbenzene sulfonate-pentanol. Two of them are characterized by coexistence of two micro-emulsions in equilibrium with either an aqueous phase or an organic phase.

Les deux principales exigences de la récupération assistée du pétrole par micro-émulsion (huile-eau-tensioactif-cotensioactif) sont l'obtention de tensions interfaciales très basses d'une part, et une grande solubilisation d'huile, d'autre part [1]. Healy et Reed [2] ont montré, les premiers, que ces deux conditions étaient satisfaites lorsque le système présente trois phases en équilibre de type III de Winsor [3], c'est-à-dire est constitué par une micro-émulsion en équilibre avec une phase aqueuse et une phase organique. La phase micro-émulsion peut contenir, à la fois, de grandes quantités d'eau et d'huile. Plusieurs auteurs ont examiné l'effet de diverses variables (alcool, salinité, alcane, température) sur la possibilité d'obtenir de tels systèmes triphasiques [4]. Pour notre part, nous avons examiné les diagrammes de phase des systèmes : eau-dodécane-*p*-octylbenzène sulfonate de sodium-pentanol et eau-alcool-tensioactif en fonction de la salinité.

SYSTÈME TERNAIRE EAU-ALCOOL-TENSIOACTIF. — A la température ambiante, le *para* octylbenzène sulfonate de sodium et le pentanol sont très peu solubles dans l'eau; mais le mélange de ces trois composés dans des proportions convenables conduit à un très large domaine de miscibilité représenté sur la figure 1. L'addition de chlorure de sodium dans l'eau à une teneur de 2 % provoque une diminution importante du domaine monophasique et fait apparaître dans la région riche en eau deux nouveaux domaines diphasiques et un domaine triphasique. Un schéma agrandi de cette région est donné sur la figure 1 *c*. La région triphasique est entourée de trois régions biphasiques et a trois points communs A, B, C avec la région monophasique. Une analyse rapide par RMN des diverses phases séparées permet de connaître la nature des systèmes en équilibre et de savoir dans quelle phase est le tensioactif. Les régions 1 et 2 correspondent à des systèmes constitués par une phase aqueuse en équilibre avec une solution micellaire qui contient tous les constituants du système. Les solutions micellaires observées dans la région 1 sont beaucoup plus riches en alcool que celles de la région 2. Dans la région 3, les deux phases en équilibre sont deux solutions micellaires; elles contiennent chacune tous les constituants eau-alcool-tensioactif; la phase surnageante est riche en alcool, la phase inférieure est riche en eau. Enfin, les systèmes triphasiques sont formés par une phase aqueuse et deux solutions micellaires du type de celles observées dans la région 3.

SYSTÈME QUATERNAIRE : EAU-HUILE-ALCOOL-TENSIOACTIF. — La représentation du diagramme de phase d'un système quaternaire nécessite une représentation à trois dimensions. Nous avons étudié une coupe dans le tétraèdre de représentation dans laquelle

le mélange actif alcool-tensioactif a une composition constante. Le diagramme correspondant est reporté sur la figure 2. Il présente un vaste domaine monophasique. En dessous de la ligne de démixtion, le mélange se sépare en deux phases : une phase organique et une phase micro-émulsion qui contient tous les constituants (type I de

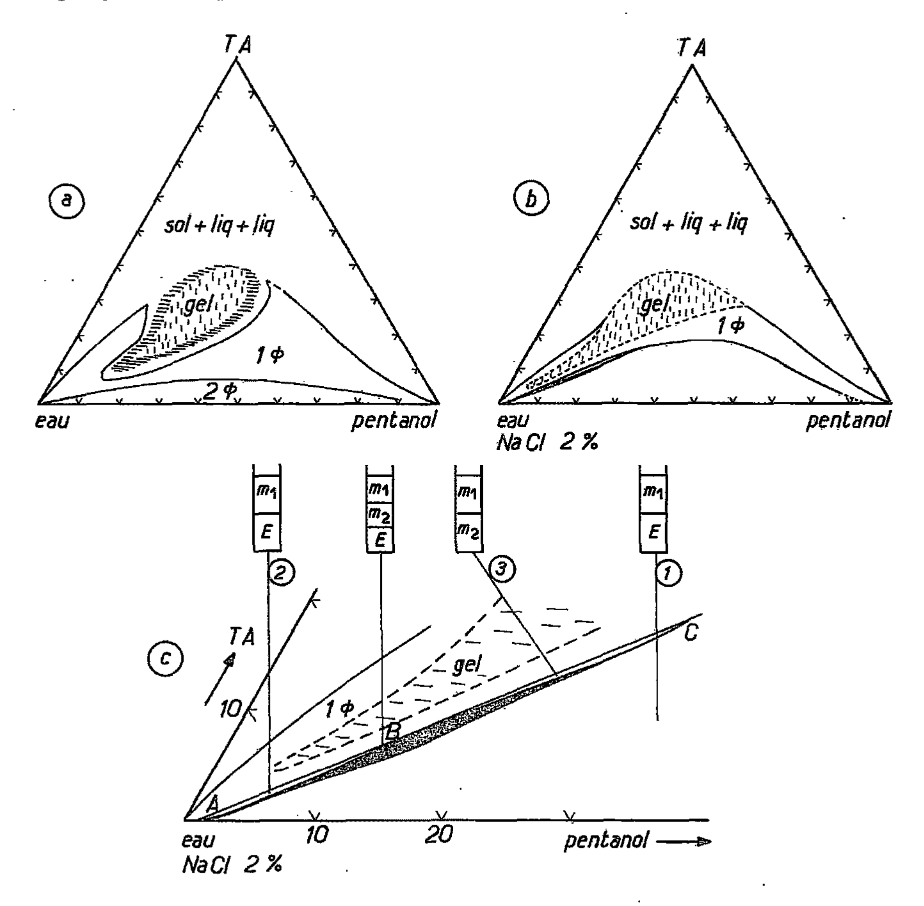


Fig. 1. — (*a*), (*b*) : diagrammes pseudo-ternaires (composition massique) à 24°C des systèmes *p*-octylbenzène sulfonate de sodium (T.A.)-pentanol-eau et eau salée à 2 % NaCl; (*c*) schéma agrandi de la région triphasique du diagramme (*b*); (m_1, m_2 = solution micellaire; E = phase aqueuse).

Winsor). L'addition de chlorure de sodium à l'eau (1,5 %) modifie l'ensemble du diagramme. Plusieurs effets sont notés : (*a*) un abaissement de la ligne de démixtion; (*b*) l'existence d'une zone diphasique dans la région riche en eau : une phase aqueuse surmontée d'une micro-émulsion (type II de Winsor); (*c*) l'observation d'un domaine triphasique dans la région riche en huile; les trois phases présentes correspondent à une phase organique légère en équilibre avec deux micro-émulsions. L'analyse des spectres RMN montre que les quatre constituants sont présents dans les phases inter-

médiaire et inférieure. L'augmentation de la salinité jusqu'à 2 % provoque de nouvelles modifications du diagramme. Dans la coupe étudiée, on observe trois régions triphasiques distinctes. Elles correspondent à des systèmes en équilibre de type différent :

région 1 : région riche en huile : deux micro-émulsions en équilibre avec une phase organique ;

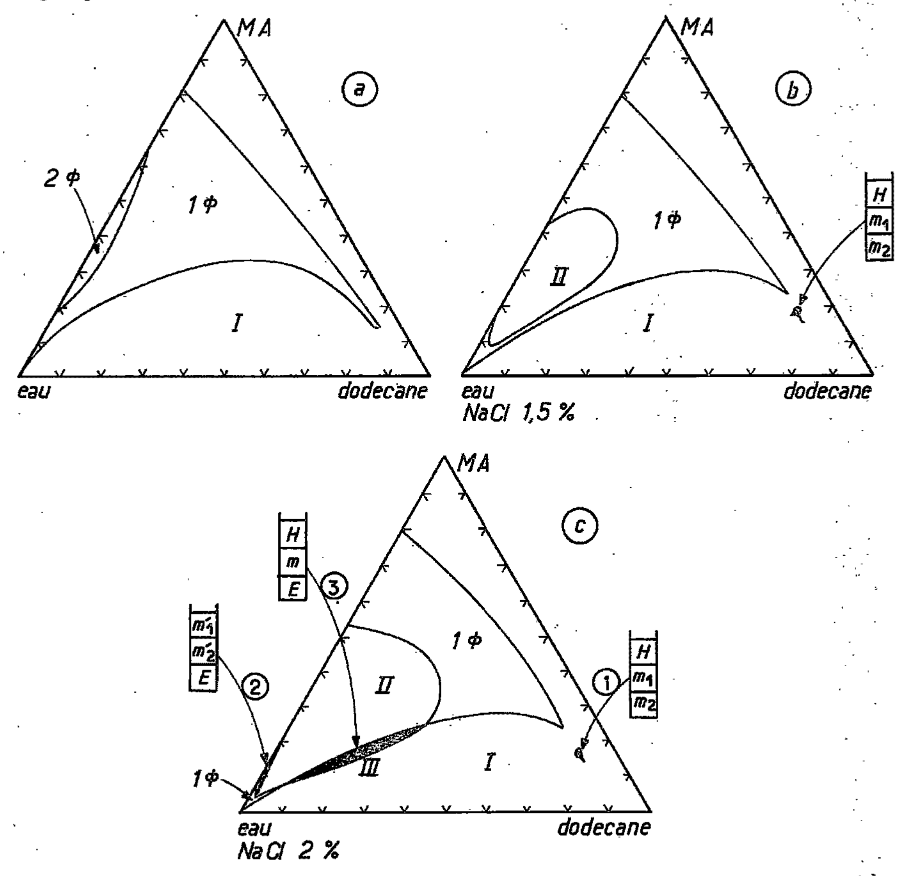


Fig. 2. — Diagrammes pseudo-ternaires (composition massique) à 24°C du système eau-dodécane-mélange actif (MA) à différentes salinités (le mélange actif a une composition constante : pentanol/TA = 2). $a = 0\ \%$ NaCl, $b = 1,5\ \%$ NaCl, $c = 2\ \%$ NaCl (m_1, m_2 = micro-émulsion ; E = phase aqueuse ; H = phase organique).

région 2 : région riche en eau : deux micro-émulsions en équilibre avec une phase aqueuse ;

région 3 : région intermédiaire : une micro-émulsion en équilibre à la fois avec une phase organique et une phase aqueuse (type III de Winsor).

La région 2 provient de la zone triphasique observée dans le diagramme eau salée-tensioactif-alcool.

DISCUSSION. — Le diagramme eau salée-alcool-tensioactif est un diagramme pseudo-ternaire. Les premiers résultats montrent que dans la zone triphasique la composition des phases est pratiquement invariante, elle est définie par celle des points A, B et C. Ce diagramme ternaire est très différent des diagrammes idéalisés de Winsor qui sont généralement retenus pour décrire le comportement d'un système eau-huile-tensioactif. La différence provient du fait que, dans le cas étudié ici, deux des phases en équilibre sont des solutions micellaires.

L'action des ions sur le diagramme de phase du système quaternaire étudié est en partie semblable à celle notée pour le système eau-toluène-SDS-butanol [5]. Cependant, dans certaines zones du diagramme les ions produisent des effets non observés avec d'autres systèmes. Les caractéristiques communes sont les suivantes : abaissement de la ligne de démixtion, apparition de la région diphasique de type II puis de la région triphasique de type III par augmentation de la salinité. Les différences concernent les deux autres régions triphasiques 1 et 2, elles n'ont pas été observées dans le cas du système eau-toluène-butanol-SDS. Healy et coll. signalent qu'occasionnellement dans les zones polyphasiques deux ou plusieurs micro-émulsions doivent coexister [2]; mais, à notre connaissance, jusqu'à présent de tels systèmes n'ont pas été décrits dans la littérature.

Les propriétés moléculaires et interfaciales des systèmes présentés dans cette Note sont en cours d'étude.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. 78-7-2203.

(*) Remise le 5 février 1979.

[1] D. O. SHAH et R. SCHECHTER, *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Acad. Press, 1977.

[2] R. N. HEALY, R. L. REED et D. G. STENMARK, *S.P.E. Journal*, 16, 1976, p. 147.

[3] P. A. WINSOR, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth's Scientific publication, London, 1954.

[4] J. L. SALAGER, J. C. MORGAN, R. S. SCHECHTER, W. H. WADE et E. VASQUEZ, *S.P.E. Journal*, 1978, p. 181.

[5] A. M. BELLOCQ, J. BIAIS, B. CLIN, P. LALANNE et B. LEMANCEAU, *J. Coll. Int. Sc.* (à paraître).

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 Talence Cedex.

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Comparaison entre l'emploi d'une mordénite argent ou ammonium pour l'introduction d'un faible pourcentage de platine uniformément réparti.*

Note (*) de **Mohamed El Malki, Jean-Pierre Franck, Christian Marcilly et Roger Montarnal**, présentée par Paul Laffitte.

L'introduction de façon homogène dans le grain, de faibles quantités d'un métal, ici le platine, sur un support acide, ici la mordénite, nécessite de faire appel à la technique dite d'échange cationique avec compétition. Une comparaison est effectuée selon que la mordénite utilisée est préalablement échangée avec des ions ammonium ou des ions argent tétramine. Un ordre de grandeur très valable des constantes d'équilibre thermodynamique est obtenu en exploitant les courbes de compétition relatives aux deux échanges considérés.

In order to obtain as good as possible dispersions of metal throughout the zeolite, dual function catalysts based on zeolites are generally prepared by competitive ion exchange of ionic amino complexes in the case of noble metals, with either the H or the NH_4 zeolite. The present study deals with the preparation of dual function catalysts based on mordenite ion exchanged with platinum. A comparison is made according to whether the sodium mordenite is previously exchanged with ammonium ion $(NH_4)^+$ or silver amino ion $[Ag(NH_3)_4^+]$. The order of magnitude of the respective thermodynamic equilibrium constants is determined for platinum tetra-amino competitive ion exchange with either the silver or ammonium mordenite. The results obtained point out the very great affinity between silver mordenite and tetra-amino cation and the lower affinity between ammonium mordenite and ammonium ion.

La technique d'échange cationique avec compétition est une méthode qui permet de déposer, de façon uniforme, un faible pourcentage d'un métal sur une zéolithe ou tout autre support acide.

Nous avons cherché à comparer ici les caractéristiques de cette méthode pour le dépôt du platine sur une mordénite, selon que celle-ci était préalablement échangée avec des ions argent ou ammonium, en utilisant les deux échanges suivants :

$$(a)\quad 2\,[Ag(NH_3)_4]_Z^+ + [Pt(NH_3)_4]_S^{++} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4]_Z^{++} + 2\,[Ag(NH_3)_4]_S^+,$$

$$(b)\quad 2\,[NH_4]_Z^+ + [Pt(NH_3)_4]_S^{++} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4]_Z^{++} + 2\,[NH_4]_S^+.$$

Les indices S et Z indiquent respectivement que les ions considérés sont présents en solution ou sur la zéolithe.

Par ailleurs, l'exploitation des courbes, dites de compétition, permet d'accéder à un ordre de grandeur très valable des constantes thermodynamiques d'échange.

L'expérimentation a consisté à introduire un volume V_Z de zéolithe contenant N_Z sites d'échange monovalents, occupés par les cations $[Ag(NH_3)_4]^+$ ou $[NH_4]^+$, dans un volume V_S de solution contenant, outre une quantité fixe, B_0, d'ions gramme de platine, une quantité variable, N_0, d'ions gramme de cations compétiteurs $[Ag(NH_3)]^+$ ou $[NH_4]^+$. L'échange se produit entre les ions de la zéolithe et les ions platine, dont la quantité présente en solution passe de B_0 à B_S après 48 h d'échange avec agitation à température ambiante et pH=10 [2].

Le tracé rigoureux des courbes de compétition consiste à porter B_S/B_0 en fonction du rapport de compétition R_c entre le nombre total d'ions équivalents compétiteurs (N_0+N_Z) et le nombre d'ions équivalents $(2\,B_0)$ de métal dans le volume V_s [3] :

$$\frac{B_S}{B_0} = f(R_c) = \frac{N_0+N_Z}{2\,B_0}.$$

Nous avons utilisé ici une forme un peu différente, plus simple, de la courbe de compétition qui consiste à porter B_S/B_0 en fonction du rapport $R=N_0/B_0$ en coordonnées semi-

logarithmiques. Les deux courbes se déduisent aisément l'une de l'autre, dans le cas où l'on modifie le rapport de compétition en faisant varier N_0 tout en conservant B_0 constant. En effet

$$R_c = \frac{N_0 + N_Z}{2 B_0} = \frac{N_0}{2 B_0} + \frac{N_Z}{2 B_0}.$$

Le terme $N_Z/2 B_0$ est ici une constante et les deux courbes se déduisent l'une de l'autre par un changement d'échelle selon un rapport 2 et un décalage du terme constant, $N_Z/2 B_0$, sur l'axe des abscisses.

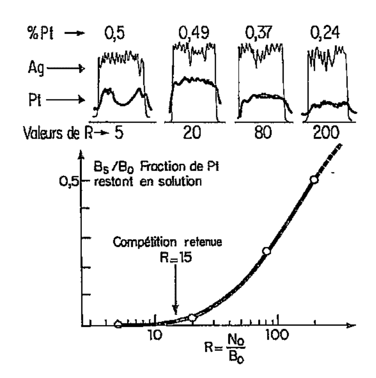


Fig. 1. — Courbe de compétition pour la mordénite échangée à l'argent [équation (*a*)].

Les conditions expérimentales de l'échange sont présentées dans le tableau I pour les deux types de mordénites utilisées. La répartition du platine a été caractérisée à l'aide de la microsonde de Castaing sur les catalyseurs calcinés et visuellement sur les catalyseurs réduits.

La figure 1 relative à l'échange (*a*) montre que lorsque le rapport de compétition augmente par variation de N_0 à B_0 constant, la répartition du platine, hétérogène au départ (platine déposé à la périphérie du grain), devient uniforme quand R atteint une valeur de l'ordre de 20. L'obtention de cette répartition homogène implique un épuisement partiel de la solution, puisque la fraction restante de platine B_S/B_0 augmente avec R ; les pourcentages décroissants ainsi déposés sur le support ont été indiqués sur la figure 1 pour les quatre catalyseurs analysés par microsonde de Castaing. Pour le catalyseur utilisé dans l'étude cinétique décrite

TABLEAU I

Conditions expérimentales des échanges avec les mordénites contenant $3{,}5.10^{-3}$ *sites équivalents par millilitre, pratiquement totalement occupés par les ions* $[Ag(NH_3)_4]^+$ *ou* $[NH_4]^+$. *Les mordénites sont sous forme d'extrudés de longueur* 6 *à* 8 mm *et de diamètre* 1,5 mm.

Nature de la mordénite de départ	V_S (ml)	V_Z (ml)	B_0 (ions g dans V_S)	N_Z (sites équivalents pour V_Z)
$Z-Ag(NH_3)_4$	35	7	23.10^{-5}	$24{,}3.10^{-3}$
$Z-NH_4$	40	2,1	$7{,}3.10^{-5}$	$7{,}3.10^{-3}$

par ailleurs [2], nous avons ainsi retenu la valeur R=15 du rapport de compétition qui permet à la fois de déposer 0,5 % en poids de platine réparti de façon uniforme et de réaliser un épuisement de la solution; l'épuisement de la solution est intéressant sur le plan industriel car il simplifie la technique opératoire et permet d'éviter les pertes de platine.

La figure 2 présente la courbe de compétition relative à l'échange (*b*); elle ne donne que les répartitions de principe du platine déterminables par microsonde de Castaing [1].

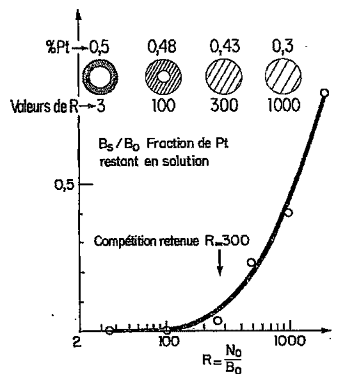


Fig. 2. — Courbe de compétition pour la mordénite échangée à l'ammonium [équation (*b*)].

On constate un décalage important entre les deux courbes présentées sur les figures 1 et 2. L'uniformité de répartition n'est acquise, dans le second cas (échange *b*), que pour un rapport de compétition beaucoup plus élevé que pour le premier cas. Aussi bien, le rapport optimal de compétition choisi, selon les mêmes critères que précédemment, a-t-il été pris égal, pour la mordénite ammonium, à 300 au lieu de 15.

L'exploitation quantitative de ces courbes de compétition s'effectue à partir de l'isotherme d'échange [3]. L'équation relative à cette isotherme présente la forme complexe ci-dessous, pour le cas étudié ici, d'échange entre ions mono et bivalent [4] :

$$(1) \qquad x_{Pt_Z}=1+\frac{\beta}{2c}\,\frac{(1-x_{Pt_S})^2}{x_{Pt_S}}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\left[\frac{\beta}{c}\,\frac{(1-x_{Pt_S})^2}{x_{Pt_S}}\right]^2+4\frac{\beta}{c}\,\frac{(1-x_{Pt_S})^2}{x_{Pt_S}}},$$

avec

$$\frac{\beta}{c}=\frac{\varepsilon}{K_a}\,\frac{N_S/V_S}{N_Z/V_Z},$$

K_a étant la constante thermodynamique de l'échange, et ε le produit des coefficients d'activité. Nous considérerons, par la suite, le terme global K_a/ε, dans lequel, bien entendu, ε peut varier quand on augmente N_0.

Le nombre total d'ions équivalents en solution $N_S=N_0+2\,B_0$ est, dans le domaine où s'exerce la compétition, sensiblement égal à N_0 car $B_0 \ll N_0$.

Dans le cas où le pourcentage de platine introduit est très faible, l'expression (1) prend la forme très simple (2) que l'on déduit, d'ailleurs, directement de l'écriture de la constante d'équilibre, en considérant que les fractions molaires des ions compétiteurs restent pratiquement égales à un sur la zéolithe et en solution

$$(2) \qquad x_{Pt_Z}=\frac{K_a}{\varepsilon}\,\frac{N_Z/V_Z}{N_S/V_S}\,x_{Pt_S}.$$

En écrivant l'équation de bilan sur les ions platine selon [3] :

(3) $$(x_{Pts_0} - x_{Pts}) N_S = x_{Pt_Z} N_Z$$

et en considérant que

$$\frac{B_S}{B_0} = \frac{x_{Pts}}{x_{Pts_0}},$$

on obtient à partir de (2) et (3), l'expression de B_S/B_0 en fonction de R selon l'équation (4) :

(4) $$\frac{B_S}{B_0} = \frac{R^2}{\lambda + R^2},$$

avec

(5) $$\lambda = \frac{K_a}{\varepsilon} \left(\frac{N_Z}{B_0}\right)^2 \frac{V_S}{V_Z}.$$

L'exploitation des courbes B_S/B_0 en fonction de R fournit les valeurs de λ. On a intérêt à utiliser une forme linéaire de (4) selon laquelle en portant B_0/B_S en fonction de $1/R^2$, on obtient une droite dont la pente est λ. Les valeurs de λ pour les deux échangés considérés sont portées dans le tableau II. Ce tableau donne également la valeur du terme

$$\left(\frac{N_Z}{B_0}\right)^2 \frac{V_S}{V_Z}$$

correspondant aux conditions expérimentales choisies pour chacun des deux cas. On en déduit la valeur de la constante K_a/ε pour les deux types d'échange.

TABLEAU II

Résultats de l'exploitation des courbes de compétition pour les mordénites argent ou ammonium

Nature de la mordénite de départ	λ	$\left(\frac{N_Z}{B_0}\right)^2 \frac{V_S}{V_Z}$	$\frac{K_a}{\varepsilon}$
$Z-Ag(NH_3)_4$	10^4	$5,6.10^4$	0,18
$Z-NH_4$	$1,6.10^6$	$1,9.10^5$	8,4

La faible valeur de K_a/ε (0,18) relative à la mordénite argent montre la grande affinité de cette zéolithe pour le cation $[Ag(NH_3)_4]^+$ et explique la valeur relativement faible du rapport de compétition que l'on a pu choisir pour obtenir un platine uniformément réparti sur la mordénite argent.

La valeur élevée de K_a/ε (8,4) relative à la mordénite ammonium montre la plus faible affinité de cette zéolithe pour le cation $(NH_4)^+$ et explique la valeur élevée du rapport de compétition qu'il a été nécessaire de choisir pour obtenir une répartition uniforme des ions platine introduits sur la mordénite ammonium.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] F. RIBEIRO, Ch. MARCILLY et G. THOMAS, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 431.
[2] M. EL MALKI, *Thèse*, Paris, 1978.
[3] F. RIBEIRO et Ch. MARCILLY, *Revue Inst. français du Pétrole* (à paraître).
[4] E. FREUND et Ch. MARCILLY, *Revue Inst. français du Pétrole*, XXVII, n° 2, 1972, p. 247.

Institut français du Pétrole, B.P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex*.

SPECTROCHIMIE. — *Étude infrarouge de l'adsorption de l'acétonitrile sur l'oxyde de zinc.* Note (*) de **Jean-Claude Lavalley** et **Clotilde Gain**, présentée par Paul Laffitte.

Nous avons étudié le spectre infrarouge de l'acétonitrile adsorbé sur ZnO à 90°C. L'adsorption de quantités successives de CH_3CN montre la formation de plusieurs types d'espèces : des espèces coordinées, caractérisées par un déplacement de la vibration $\nu(C\equiv N)$ vers les hauts nombres d'ondes et des espèces acétamides mises en évidence par comparaison avec le spectre de CH_3CONH_2 chimisorbé sur ZnO. Il y a également adsorption dissociative avec formation d'espèces $(CH_2CN)^-$ conduisant à des espèces polymères. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par Knözinger *et coll.* sur l'alumine-δ.

The infrared spectrum of acetonitrile adsorbed on ZnO at 90°C has been recorded. Admission of several doses of CH_3CN shows the formation of several species: coordinated species, evidenced by the shift towards higher wavenumbers of the $\nu(C\equiv N)$ fundamental, and acetamide species as shown by comparison with the spectrum of CH_3CONH_2 chemisorbed on ZnO. Dissociative adsorption also occurs to form $(CH_2CN)^-$ species which take part in the formation of polymer species. The present results are compared with those obtained by Knözinger and al. *on δ-alumina.*

L'adsorption des nitriles sur oxydes métalliques n'a fait l'objet que de peu de travaux en spectroscopie infrarouge. Sur silice, il y a formation d'espèces liées par liaison pontale hydrogène [1]. Sur alumine-δ activée, Knözinger *et coll.* [2] ont mis en évidence, à −20°C, la présence d'espèces coordinées, caractérisées par un plus haut nombre d'ondes de la vibration $\nu(C\equiv N)$. Ce déplacement vers les hauts nombres d'ondes a d'ailleurs été utilisé comme mesure de l'acidité de Lewis des oxydes métalliques, la molécule-sonde employée étant le benzonitrile ([3], [4]). A température ambiante, il y a formation d'espèces de type amide, du moins lorsque l'adsorbat est l'acétonitrile ou l'acide cyanhydrique [5]; il y a également polymérisation sur la surface [6]. Dans le cadre d'une étude comparative des processus d'adsorption sur l'alumine et l'oxyde de zinc, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption de CH_3CN sur ZnO. Les résultats préliminaires sont rapportés ci-dessous.

L'activation de l'oxyde de zinc « Kadox 15 » a été faite, comme précédemment décrit [7], à 450°C, avec des renouvellements réguliers d'oxygène. En fin de traitement, la pastille a été évacuée à température ambiante jusqu'à ce que la pression résiduelle soit inférieure à 10^{-5} Torr. Le spectromètre infrarouge utilisé est un appareil « Perkin-Elmer 225 » (température de la pastille dans le faisceau : ≃90°C).

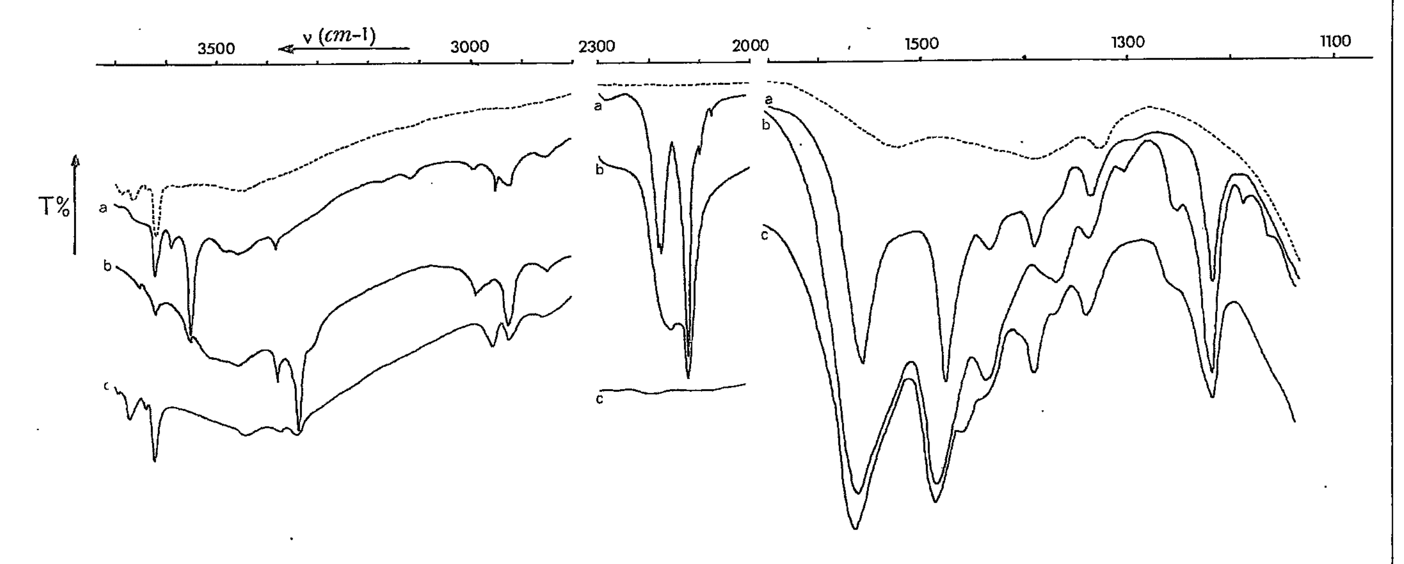
Le spectre de CH_3CN adsorbé sur ZnO est représenté sur la figure. Il présente un grand nombre de bandes dont l'intensité relative varie avec la quantité de CH_3CN ajoutée (*fig.*). Par additions successives d'acétonitrile on observe :

— une augmentation de l'intensité des bandes situées à 3 380 (f), 2 925 (f), 1 558 (F), 1 480 (F), 1 435 (f) et 1 213 cm^{-1} (m);

— une augmentation puis une diminution des bandes situées à 2 121 (TF) et 3 548 cm^{-1} (m);

— un élargissement et un glissement vers les bas nombres d'ondes de la bande située primitivement à 2 180 cm^{-1}, particulièrement notables lorsque la bande à 2 121 cm^{-1} diminue d'intensité.

Il apparaît donc que plusieurs types d'espèces sont présents sur la surface. Les espèces coordinées $CH_3CN \rightarrow Zn$ (surface) sont très peu nombreuses à cette température; elles sont caractérisées par les deux bandes situées à 2 282 et ≃2 315 cm^{-1}, dues à la vibration $\nu(C\equiv N)$ en interaction avec la combinaison notée $\nu_3+\nu_4$ [2]. Leurs nombres d'ondes sont inférieurs à ceux observés pour l'alumine-δ [2], ce qui permet de conclure, en accord avec ([3], [4], [8]),



Spectres d'absorption infrarouge « Perkin-Elmer 225 » : ...d'une pastille d'oxyde de zinc activée; de CH_3CN adsorbé sur ZnO
(*a*, $1{,}5.10^{-5}$ mol.g^{-1}; *b*, 23.10^{-5} mol.g^{-1}); *c*, de CH_3CONH_2 adsorbé sur ZnO.

que la force des sites acides de Lewis est plus faible sur la surface de l'oxyde de zinc que sur celle de l'alumine.

Pour mettre en évidence la formation d'espèces de type « acétamide », nous avons enregistré le spectre de CH_3CONH_2 adsorbé sur ZnO (*fig.*). On constate qu'il est pratiquement identique, dans la région 1 200-1 700 cm^{-1}, à celui des espèces formées par adsorption de CH_3CN sur le même oxyde. Il y a donc bien, comme sur l'alumine-δ, formation d'espèces acétamide sur la surface. Les groupements hydroxyle de la surface impliqués dans cette réaction d'hydrolyse sont principalement ceux correspondant à la bande ν(OH) à 3 670 cm^{-1}, puis ceux correspondant à la bande à 3 620 cm^{-1}, comme le montre la décroissance de l'intensité de ces bandes par addition de l'acétonitrile. Ces espèces sont de type $\left[CH_3-C\begin{smallmatrix}\cdot\!\!\diagup O\\ \cdot\!\!\diagdown NH\end{smallmatrix} \right]^-$ puisque la plupart des bandes observées dans la région 1 200 – 1 600 cm^{-1} sont également présentes dans le spectre du composé $(CH_3CONH)^-$ ou $Pt(CH_3CONH)_2$ [9].

Dans le domaine 2 000-2 200 cm^{-1}, le spectre de CH_3CN adsorbé sur ZnO présente deux bandes intenses (tableau) qui ne peuvent être attribuées ni aux espèces coordinées, ni aux espèces acétamide. Nous affectons la bande de plus forte intensité, à 2 121 cm^{-1}, à la vibration ν(C≡N) d'espèces résultant de l'adsorption dissociative, avec coupure d'une liaison C—H, de l'acétonitrile sur ZnO. Cette adsorption conduit à la formation de nouveaux groupements hydroxyle, caractérisés par la bande à 3 548 cm^{-1}. Une bande

TABLEAU

Attribution des bandes infrarouges des espèces données par adsorption de l'acétonitrile sur ZnO

ν (cm^{-1})	Attribution	Espèces
3 548 m	ν (OH)	Résulte de la formation de $(CH_2CN)^-$
3 380 f	ν (NH)	$(CH_3CONH)^-$
3 338	ν (NH)	« Acétamide »
2 992 tf 2 925 f	ν (CH_3)	$(CH_3CONH)^-$
≃ 2 315 tf 2 282 tf	ν (CN), $\nu_3 + \nu_4$	Espèces coordinées
≃ 2 180 large ([a])	ν (CN)	Polymères
2 121 TF	ν (CN)	$(CH_2CN)^-$
2 098 ép		
1 955 tf		
1 558 F	ν_a (C⋰O / C⋱NH)	$(CH_3CONH)^-$
1 480 F	ν_s (C⋰O / C⋱NH)	$(CH_3CONH)^-$
1 435 f 1 382 ?	δ (CH_3)	$(CH_3CONH)^-$
1 213 m	δ (NH)	$(CH_3CONH)^-$

([a]) Ce nombre d'ondes est sensible à la quantité de CH_3CN ajoutée.

ν(OH) de nombre d'ondes voisin a également été observée lors de l'étude de l'adsorption sur ZnO des alcynes [7] et du propène [10], composés pour lesquels il est bien établi qu'il y a adsorption dissociative sur la surface.

Une étude infrarouge récente du dérivé monolithié de l'acétonitrile [11] a montré qu'il correspond à la vibration ν(C≡N) de l'anion $(CH_2CN)^-$ une bande très intense située vers 2 050-2 070 cm^{-1}. Le spectre dépend cependant des quantités relatives de CH_3CN et d'agent de lithiation employées : en présence d'excès d'acétonitrile le spectre présente une bande supplémentaire, située à 2 135 cm^{-1}, attribuée au dérivé lithié du dimère (diacétonitrile). Par action de l'eau ou de l'éthanol, cette bande tend à disparaître au profit d'une nouvelle bande, située à 2 185 cm^{-1}, caractéristique du diacétonitrile. Lorsque de petites quantités de CH_3CN sont adsorbées sur ZnO, la bande à 2 121 cm^{-1} est prédominante, ce qui confirme son attribution à des espèces de type $(CH_2CN)^-$. Leur caractère anionique est certainement moins marqué que dans le cas du dérivé lithié, ce qui explique la différence des nombres d'ondes observés. Nous affectons la bande à 2 180 cm^{-1}, qui s'élargit par addition successive d'acétonitrile, à des espèces résultant d'une polymérisation sur la surface. Ces espèces pourraient être plus particulièrement liées à la formation de diacétonitrile. Nous avons vérifié qu'elles résistent à l'hydrolyse : après remise à l'air, le spectre de la pastille d'oxyde de zinc ayant adsorbé plusieurs quantités d'acétonitrile présente une bande à 2 185 cm^{-1} alors que celle à 2 121 cm^{-1} a disparu.

Cette étude montre qu'au moins quatre types d'espèces sont formés par adsorption de CH_3CN sur ZnO. Seules trois de ces espèces (espèces coordinées, acétamide et polymère) sont apparentes sur l'alumine-δ ([3], [5], [6]). L'oxyde de zinc possède donc des propriétés particulières qui permettent de mettre en évidence les espèces carbanioniques $(CH_2CN)^-$ pouvant conduire à la polymérisation. Une étude récente portant sur l'adsorption des alcynes sur γ-Al_2O_3 [12] et ZnO [7] a montré également que les espèces propargyliques, intermédiaires de la réaction d'isomérisation, ne sont observables que sur l'oxyde de zinc ce qui a d'ailleurs permis de déterminer, pour cet oxyde, le mécanisme de l'isomérisation [13] ainsi que la nature des sites catalytiques impliqués dans la réaction [14].

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 15 janvier 1979.

[1] R. E. Sempels et P. G. Rouxhet, *Bull. Soc. chim. belg.*, 84, 1975, p. 361.
[2] H. Knözinger et H. Krietenbrink, *J. Chem. Soc., Farad. Trans I*, 71, 1975, p. 2421.
[3] H. Winde, P. Fink et A. Köhler, *Z. Chem.*, 17, 1977, p. 41.
[4] N. E. Tretjakov et V. N. Filimonov, *Kinet. Katal.*, 14, 1973, p. 803.
[5] H. Knözinger, H. Krietenbrink, H. D. Müller et W. Schulz, *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, London, 1, 1976, p. 183.
[6] H. Krietenbrink et H. Knözinger, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)*, 102, 1976, p. 43.
[7] J. Saussey, J. C. Lavalley et N. Sheppard, *J. Chim. Phys.*, 74, 1977, p. 329.
[8] A paraître.
[9] W. Kutzelnigg et R. Mecke, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 549.
[10] A. L. Dent et R. J. Kokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6709.
[11] I. N. Juchnovski et I. G. Binev, *J. Orgomet. Chem.*, 99, 1975, p. 1.
[12] J. Saussey, J. Lamotte, J. C. Lavalley et N. Sheppard, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 818.
[13] J. Saussey, *Thèse*, Caen, 1978.
[14] J. Saussey et J. C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 505.

Groupe Catalyse et Spectrochimie,
I.S.M.R.A., Université, 14032 *Caen Cedex.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Champ de force de valence du maléimide monomère*. Note (*) de **Luc Le Gall, Jacques Lauransan, Paul Caillet** et **Marie-Thérèse Forel** †, transmise par Adolphe Pacault.

Nous avons évalué un champ de force de valence du maléimide monomère en matrice d'argon à 20 K et discutons l'évolution des constantes de force en fonction de l'autoassociation.

A valence force field of monomeric maleimide in an argon matrix at 20 K is determined and the evolution of the force constants in relation with the self-association is discussed.

Dans un précédent travail, nous avons déterminé un champ de force de valence du maléimide autoassocié à partir des nombres d'ondes correspondant à l'état solide, dans l'hypothèse simplificatrice d'une symétrie C_{2v} [1]. Nous indiquons ci-dessous un champ de force évalué à partir des nombres d'ondes du maléimide monomère en matrice d'argon à 20 K.

1. Champ de forme de valence. — Nous avons adopté comme géométrie du maléimide monomère celle que nous avons utilisée pour l'étude à l'état solide, et les coordonnées choisies sont celles de [1].

Le champ de force de la molécule monomère a été obtenu par transfert de celui déterminé à partir de l'état solide et affiné en utilisant les 33 nombres d'ondes expérimentaux [8] des molécules hydrogénée d_0 et N-deutériée d_1 [2]. L'écart moyen entre les nombres d'ondes observés et calculés est de 2,80 cm^{-1} pour le dérivé d_0 et de 3,27 cm^{-1} pour le dérivé d_1 (tableau I).

Les distributions d'énergie potentielle (tableau I) sont, en général, tout à fait analogues à celles obtenues à partir de l'état solide [1]. Remarquons cependant que, pour le dérivé d_0, la vibration $\delta_{CH}(B_1)$, qui participe pour 70 % au mode ν_{16} à l'état solide, se répartit, dans le cas de la molécule monomère, sur les modes ν_{15} : 1 346 cm^{-1} (31 % δ_{CH}, 29 % δ_{NH}) et ν_{16} : 1 285 cm^{-1} (44 % δ_{CH}, 24 % ν_{CC}). La participation de la déformation δ_{CH} pour 31 % dans le mode ν_{15} s'interprète par une résonance aiguë avec la vibration de déformation δ_{NH}. Pour le dérivé d_1 monomère, on retrouve la même localisation que pour l'état solide, du fait de l'abaissement isotopique δ_{NH}/δ_{ND}.

Parmi les 59 constantes de force introduites, dont 35 sont corrélées, 8 seulement ont varié de façon significative en passant de l'état autoassocié à l'état monomère; elles sont indiquées dans le tableau II [9].

L'examen de ce tableau montre que la constante de force de type $R_i R_{i+1}$ [$F(\nu_{C-C}, \nu_{C=C})$] est comprise entre celles des bromures d'alkyles $R_i R_{i+1} = 0{,}212$ [3] et du benzène $R_i R_{i+1} = 0{,}84$ [4]. On peut donc penser qu'il existe une légère délocalisation des électrons π de la liaison C=C.

La valeur de la constante de force d'interaction $F(\nu_{CX}, \nu_{CX})$ voisine de 0,15 pour le maléimide (X=N) et de 0,5 pour l'anhydride maléique (X=0) serait en relation avec l'état d'hybridation de l'atome X. En effet, il a été montré que pour un atome hybridé en sp_2 — cas de l'acétone [5] — cette constante est pratiquement nulle tandis qu'elle prend une valeur égale à 0,1 pour un atome de carbone sp_3 — cas d'un alcane [6].

TABLEAU I

Nombres d'ondes (cm^{-1}) *et distribution d'énergie potentielle du maléimide monomère*

ν_i	ν_{obs}	ν_{calc}	D.E.P. ([a]) d_0	ν_{obs}	ν_{calc}	D.E.P. ([a]) d_1
ν_1......	3 486	3 498	99 ν(NH)	2 595	2 578	97 ν(ND)
ν_2......	–	3 109	99 ν(CH)	–	3 109	99 ν(CH)
ν_3......	1 770	1 772	47 ν(C=0), 18 ν(C=C)	1 772	1 772	47 ν(C=O), 18 ν(C=C)
ν_4......	1 574	1 574	58 ν(C=C), 25 ν(C=O)	1 575	1 573	59 ν(C=C), 25 ν(C=O)
ν_5......	1 330	1 337	50 ν(CN), 20 ν(CC), 16 δ(C=O), 15 ν(C=C)	1 326	1 320	47 ν(CN), 22 ν(CC), 16 δ(C=O) 15 ν(C=
ν_6......	–	1 071	79 δ(CH), 17 ν(CN)	1 065	1 065	79 δ(CH), 18 ν(CN)
ν_7......	895	895	80 ν(CC)	886	887	77 ν(CC)
ν_8......	633	631	23 (α_2), 22 (α_1), 22 ν(C=O)	635	627	24 (α_2), 23 (α_1), 22 ν(C=O)
ν_9......	410	410	75 δ(C=O), 15 ν(CN)	–	409	75 δ(C=O), 15 ν(CN)
ν_{10}.....	–	972	66 γ(CH), 29 τ(C=C), 11 τ(CC)	–	972	66 γ(CH), 29 τ(C=C), 11 τ(CC)
ν_{11}.....	–	766	85 γ(C=O)	–	766	85 γ(C=O)
ν_{12}.....	–	290	40 γ(CH), 38 τ(CC)	–	290	41 γ(CH), 38 τ(CC)
ν_{13}.....	–	3 120	98 ν(CH)	–	3 120	98 ν(CH)
ν_{14}.....	1 744	1 752	56 ν(C=O), 13 ν(CC), 12 ν(CN)	1 747	1 736	60 ν(C=O), 14 ν(CN), 13 ν(CC)
ν_{15}.....	1 346	1 345	29 δ(NH), 16 ν(CN), 31 δ(CH)	1 072	1 072	31 δ(ND), 29 ν(CN), 19 ν(C=O)
ν_{16}.....	1 285	1 284	{44 δ(CH), 24 ν(CC), 21 (α_3), 15 ν(CN), 12 ν(C=O)}	1 299	1 300	76 δ(CH)
ν_{17}.....	1 132	1 132	72 ν(CN), 39 δ(NH), 20 ν(C=O)	1 219	1 220	74 ν(CN), 37 ν(CC), 14 (α_3), 12 δ(C=O)
ν_{18}.....	905	905	40 ν(CC), 33 (α_3), 28 δ(NH), 20 δ(CH)	800	800	52 δ(ND), 25 (α_3), 17 δ(CH), 15 ν(CC)
ν_{19}.....	670	669	{28 (α_3), 24 (α_2), 23 ν(CC), 18 δ(C=O), 12 ν(C=O)}	651	654	30 ν(CC), 25 (α_2), 24 (α_3), 11 ν(C=O)
ν_{20}.....	536	539	109 δ(C=O), 11 (α_3)	519	517	113 δ(C=O), 23 δ(ND)
ν_{21}.....	829	831	53 γ(CH), 35 γ(C=O), 19 τ(CC)	830	831	53 γ(CH), 35 γ(C=O), 19 τ(CC)
ν_{22}.....	624	633	74 γ(C=O), 18 γ(CH)	619	619	91 γ(C=O), 21 γ(CH)
ν_{23}.....	505	502	61 γ(NH), 58 τ(CN), 25 γ(C=O)	–	377	64 γ(ND), 60 τ(CN)
ν_{24}.....	–	153	40 τ(CC), 39 γ(NH), 11 γ(CH)	–	151	40 τ(CC), 35 γ(ND), 11 γ(CH)

([a]) Valeurs $100 (L_{ik}^2 . F_{ii}/\lambda_k)$. Seules les répartitions les plus importantes sont indiquées si elles sont supérieures à 10.
Les modes ν_1 à ν_9, ν_{10} à ν_{12}, ν_{13} à ν_{20} et ν_{21} à ν_{24} sont respectivement de symétrie A_1, A_2, B_1 et B_2.

TABLEAU II

Comparaison des constantes de force du maléimide monomère et autoassocié

F	Autoassocié	Monomère	F	Autoassocié	Monomère
$F_{\nu_{NH}}$	5,685	6.736	$F_{\tau_{CN}}$	0,174	0,104
$F_{\delta_{NH}}$	0,418	0,368	$F_{(\nu_{C-C}, \nu_{C=C})}$	0,506	0,511
$F_{\delta_{C=O}}$	0,999	0,944	$F_{(\nu_{CN}, \nu_{CN})}$	0,314	0,148
$F_{\gamma_{NH}}$	0,116	0,065	$F_{(\nu_{C=O}, \delta_{NH})}$	0	0,185

Les constantes de force des liaisons (mdyn/Å) ont été arrondies à 0,001 unité.

2. ÉVOLUTION DU CHAMP DE FORCE EN FONCTION DE L'AUTOASSOCIATION. – Les seules constantes de force qui varient quand on passe de l'état associé à la molécule libre sont celles relatives au groupement imide. Ainsi la valeur de la constante de torsion $F\,\tau_{CN}$, qui passe de 0,17 à 0,10 traduit une rigidité plus grande de la molécule autoassociée.

L'abaissement des constantes de force $F_{\delta_{NH}}$, $F_{\gamma_{NH}}$ et $F_{\delta_{C=O}}$ résulte de la disparition dans le monomère des liaisons hydrogène qui existaient à l'état solide. Corrélativement, il est

indispensable d'introduire dans le champ de force du monomère une constante d'interaction $F(\nu_{C=O}, \delta_{NH})$ afin de rendre compte des effets isotopiques du deutérium concernant les vibrations δ_{NH} et δ_{ND}. Cette constante de force, qui était nulle pour le solide, montre que l'interaction intramoléculaire entre l'hydrogène du groupement NH et les doublets libres des atomes d'oxygène des groupements carbonyle est importante pour le monomère. Ceci est à rapprocher des valeurs calculées pour des amides *cis* et *trans* : cette constante est ainsi égale à 0,08 pour le δ-valérolactame [7] tandis qu'elle est nulle dans le dérivé *trans* du N-méthylacétamide [7] lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux groupements NH et C=O.

Les autres constantes d'interaction sont en général peu modifiées. On constate que la constante $F(\nu_{CN}, \nu_{C'N})$ passe de la valeur 0,314 pour l'état solide à 0,148 dans le monomère : cette variation traduit une modification de la conjugaison électronique du doublet libre de l'atome d'azote avec les électrons π des liaisons carbonyle voisines au moyen des liaisons CN.

(*) Remise le 15 janvier 1979.

[1] L. Le Gall, P. Caillet et M. T. Forel, *J. Chim. Phys.*, 75, 1978, p. 444.
[2] A. J. Barnes, L. Le Gall, C. Madec et J. Lauransan, *J. Mol. Struct.*, 38, 1977, p. 109.
[3] G. A. Crowder et M. R. Jalilian, *Can. J. Spect.*, 22, 1977, p. 1.
[4] J. Favrot, P. Caillet et M. T. Forel, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1337.
[5] M. T. Forel et M. Fouassier, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1132.
[6] R. G. Snyder et J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 169.
[7] M. Rey-Lafon, M. T. Forel et C. Garrigou-Lagrange, *Spectrochim. Acta*, 29 A, 1973, p. 471.
[8] Le nombre d'ondes ν_6 du monomère, principalement dû à la déformation $\delta_{CH}(A_1)$, est situé à 1 119 cm^{-1} à cause d'une résonance de Fermi. Nous avons retenu pour le calcul, la fréquence du solide à 20 K ($\nu_6 = 1\,065$ cm^{-1}) lorsque ce phénomène n'existe pas.
[9] Les auteurs tiennent à la disposition des lecteurs intéressés l'ensemble des constantes de force.

L. Le G. et J. L. : *Laboratoire de Thermodynamique chimique, Faculté des Sciences et Techniques de Brest*, 6, *avenue Le Gorgeu*, 29283 *Brest Cedex;*
P. C. : *Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences de Rennes, Campus de Beaulieu*, 35042 *Rennes Cedex.*
M. T. F. : *Laboratoire de Spectroscopie infrarouge, Université de Bordeaux-I.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Variations des propriétés électriques des sulfures de scandium à haute température.* Note (*) de **Jean Rasneur** et **Fernand Marion**, présentée par Georges Champetier.

La transition entre les conductivités métalliques et semi-conductrices de la solution solide continue

$$Sc_{2/3}\square_{1/3-y}Sc_yS \quad (0 \leqq y \leqq 1/3)$$

correspond à $y = 0{,}13$ ($ScS_{1,25}$). Les propriétés électriques des sulfures semi-conducteurs de compositions voisines de $ScS_{1,50}$ (Sc_2S_3) déterminées en fonction de la température et de la pression de soufre montrent une conduction électronique de type *n* avec un pouvoir thermo-électrique négatif et élevé.

The transition between the metallic and semi-conductor conductivity of the continued solid solution

$$Sc_{2/3}\square_{1/3-y}Sc_yS$$

is found for $y = 0.13$ ($ScS_{1,25}$). *The electrical properties of the semi-conductor sulfides with chemical compositions near* $ScS_{1,50}$ (Sc_2S_3) *determined as functions of temperature and sulfur pressure exhibit an n type electronic conduction with a thermo-electric power negative and strong.*

Le système Sc—S est constitué entre les compositions ScS et Sc_2S_3 par une solution solide continue de structure orthorhombique de paramètres sensiblement constants ($a=10{,}41$ Å; $b=7{,}39$ Å; $c=22{,}06$ Å) représentée par la formule :

$$Sc_{2/3}\square_{1/3-y}Sc_yS \quad (0 \leq y \leq 1/3) \quad ([1] \text{ à } [4]).$$

ScS ($y=1/3$) est un conducteur de type métallique tandis que Sc_2S_3 ($y=0$) possède des propriétés semi-conductrices. Nous avons déterminé les propriétés électriques de cette

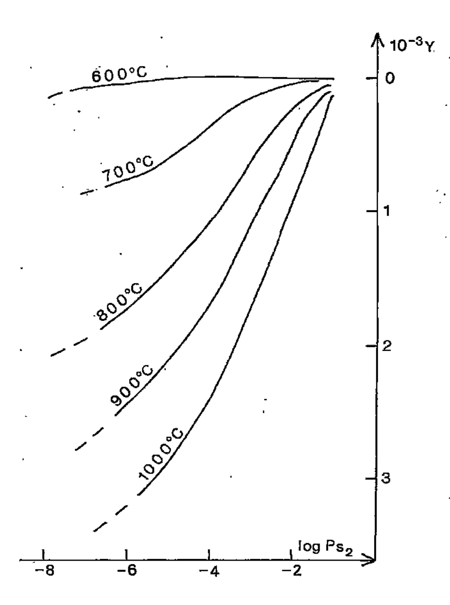


Fig. 1. — Variations isothermes de l'écart à la stœchiométrie y de $Sc_{2/3}\square_{1/3-y}Sc_yS$ en fonction de la pression de soufre.

solution solide dans deux séries d'expériences différentes : d'abord en fonction de la pression de soufre et de la température, puis en fonction de la composition chimique de $y=0$ à $y=1/3$.

Le système générateur de pressions de soufre déjà décrit dans l'étude des sulfures très oxydables : ZrS_2, HfS_2, Y_2S_3 ([5], [6]) permet d'explorer entre 600 et 1 000°C un domaine de pressions de soufre compris entre 10^{-1} et 10^{-8} atm. L'étude en thermobalance de la solution solide obtenue par sulfuration du scandium métal pur (*fig.* 1) montre que dans ces conditions, les compositions chimiques sont très voisines de Sc_2S_3. L'écart le plus grand est observé à 1 000°C pour une pression de soufre de $10^{-6,4}$ atm et correspond à $ScS_{1,493}$ ($y=3.10^{-3}$). Les variations de conductivité électrique de Sc_2S_3 sont effectuées sur des plaques de sulfure comprimées et frittées, coincées entre deux feuilles d'or.

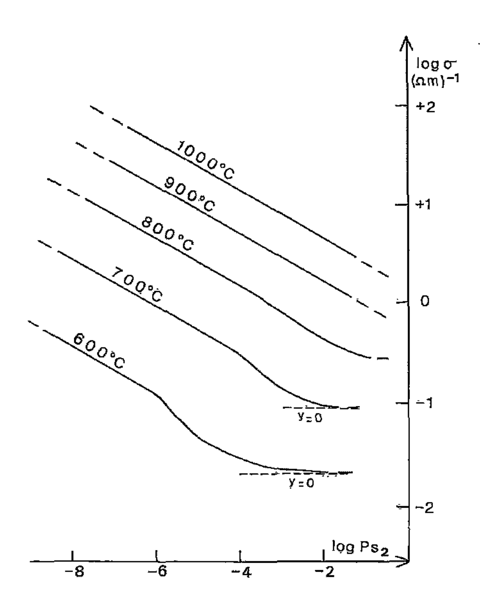


Fig. 2. — Variations isothermes de la conductivité électrique de Sc_2S_3 en fonction de la pression de soufre.

Les principaux résultats (*fig.* 2) sont les suivants :

— la conductivité essentiellement d'origine électronique est de type n;

— à 600 et 700°C, la conductivité diminue puis atteint un palier lorsque la composition devient stœchiométrique (phénomène déjà observé pour HfS_2 [5];

— quand y n'est pas nul, la conductivité σ suit la loi $\sigma=\sigma_0 \log P_{S_2}^{1/m}$ avec m constant avec la température et égal à $-4,35$;

— le pouvoir thermoélectrique de Sc_2S_3 mesuré dans les mêmes conditions est négatif et élevé. Ses variations isothermes (*fig.* 3) suivent la loi de Hogarth [7] :

$$Q=-\frac{k}{em}\,\mathrm{Log}\,P_{S_2}+\mathrm{Cte},$$

avec $m=+4,35$ (même valeur absolue que pour σ). Cette valeur du coefficient $m=-4,35$

est retrouvée par la théorie de Kröger et Vink [8]. Pour une conduction de type n, deux types de défauts sont à envisager :

(a) lacunes de soufre avec $m=-4$ ou $m=-6$;

(b) scandium interstitiel avec $m=-8/3$ ou $m=-4$ ou $m=-16/3$ suivant l'ionisation du métal.

Seule la deuxième hypothèse est à retenir car elle correspond à la présence de y atomes de scandium prévus par l'analyse cristallographique dans la solution solide $Sc_{2/3}\,\square_{1/3-y}\,Sc_y\,S$.

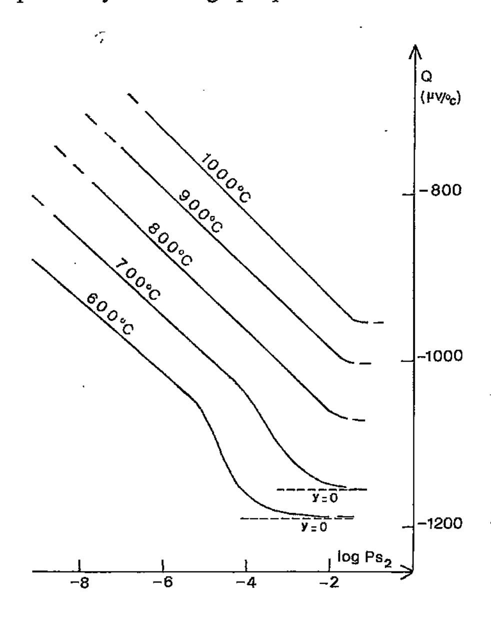


Fig. 3. — Variations isothermes du coefficient de pouvoir thermo-électrique de Sc_2S_3 en fonction de la pression de soufre.

Le coefficient expérimental $m=-4,35$ compris entre $m=-4$ et $m=-16/3$ montre que le scandium interstitiel existe sous les deux ionisations Sc″ et Sc‴. Lors du passage à la stœchiométrie, nous n'observons pas de transition $n-p$ (comme dans le cas de HfS_2 [5]) ce qui est caractéristique de la présence d'un seul type de défauts dans le réseau : le scandium interstitiel.

Dans une autre série d'expériences, nous avons déterminé à l'intérieur de la solution solide ScS-Sc_2S_3 la zone de composition à conductivité métallique et la zone de conductivité semi-conductrice. Pour cela nous avons suivi le comportement électrique de la solution solide en cours de sulfuration à 800°C à partir de scandium pulvérulent et soumise à intervalles réguliers à des refroidissements rapides. Tant que la solution solide possède une conductivité métallique, la résistance électrique de l'agrégat polycristallin varie très peu lorsque la température baisse jusqu'à l'ambiante. Dès que la solution solide devient semi-conductrice, le refroidissement entraîne une augmentation considérable de la résistance électrique. Il suffit d'analyser le produit pour connaître la composition chimique de transition entre les deux types de conduction. Elle correspond à $ScS_{1,25}$ ($y=0,13$). Pour les compo-

sitions plus riches en métal que $ScS_{1,25}$ la solution solide possède une conductivité métallique; entre les compositions $ScS_{1,25}$ et $ScS_{1,50}$ (Sc_2S_3) la solution solide possède des propriétés semi-conductrices.

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] J. P. Dismukes et J. G. White, *Inorg. Chem.*, 1964, p. 1220.

[2] J. P. Dismukes et J. G. White, *Inorg. Chem.*, 1965, p. 970.

[3] J. P. Dismukes, *J. Phys. Chim. Solids*, 32, n° 7, 1971, p. 1689.

[4] V. Brozek, J. Flahaut, M. Guittard, M. Julien-Pouzol et M. P. Pardo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1740.

[5] J. Rasneur, C. Cauchemont et F. Marion, *Rev. Int. Hautes Temper. et réfract.*, 10, 1977, p. 267.

[6] J. Rasneur et C. Cauchemont, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 589.

[7] C. A. Hogarth, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 260.

[8] F. A. Kröger et H. J. Vink, *Solid state Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 3, 1956, p. 307.

U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs, 33, *rue Saint-Leu,* 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Greffage photosensibilisé sur cellulose.* Note (*) de **Robert Hérold, André Merlin** et **Jean-Pierre Fouassier,** présentée par Georges Champetier.

L'étude du greffage photosensibilisé de monomères vinyliques sur de la cellulose est abordée sous le double aspect de l'efficacité de la réaction et d'une meilleure connaissance des processus mis en jeu. On discute notamment de l'intérêt d'une réaction photosensibilisée et du problème de la dégradation de la cellulose lors de l'irradiation.

Photosensitized graft polymerization of a vinyl monomer onto Cotton is investigated within the scope of the reaction efficiency and the knowledge of the processes involved. The interest of a photo-sensitized reaction and the problem of the photodegradation of the polymer are discussed.

INTRODUCTION. — Les réactions de greffage sur les composés naturels ont depuis longtemps été l'objet de nombreux travaux compte tenu des nouvelles propriétés et des applications importantes que possèdent les matériaux ainsi modifiés (modification de l'hydrophilie, des propriétés mécaniques et thermiques, des capacités tinctoriales...). Parmi les différents procédés de greffage étudiés (citons les travaux récents utilisant une irradiation γ [1], des amorceurs chimiques type rédox [2], une irradiation ultraviolette [3] ou une élévation de température [4]), il semble qu'une voie intéressante pour réaliser de tels produits consiste à mener des *copolymérisations* amorcées par irradiation lumineuse de systèmes photosensibles. En effet, il est ainsi possible de produire une excitation à l'aide de longueurs d'onde situées dans le proche ultraviolet, ce qui correspond à des sources de lumière plus couramment employées dans l'industrie.

Cependant, ce genre d'expérience requiert très souvent une connaissance approfondie de l'amorceur (réactivité propre, mode d'action) en relation étroite avec la nature chimique de la macromolécule. Il semble que, de façon générale, peu de travaux aient été consacrés à la mise en évidence de telles relations qui pourtant doivent être à la base de la mise au point de nouveaux produits plus efficaces que les précédents. C'est dans cet ordre d'idée que nous présentons ici les premiers résultats concernant la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur la cellulose en présence de deux types d'amorceurs (benzophénone et diméthoxy-2, 2 phényl-2 acétophénone) pour lesquels les premières étapes du processus photochimique sont différentes :

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[THF]{h\nu} C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{\dot{C}}-C_6H_5 + THF^{\bullet}$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\bullet}} + {}^{\bullet}\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C}}-C_6H_5$$

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — La cellulose a été obtenue à partir d'un Coton d'Égypte purifié selon les méthodes habituelles [5] et blanchi à l'hypochlorite de sodium. Le monomère, après élimination des stabilisants, est distillé avant usage. Les irradiations ont été

conduites à l'aide d'un brûleur « Philips HPK » 125 W muni soit d'une enveloppe en quartz, soit d'une enveloppe en verre. Dans ce dernier cas, les seules longueurs d'onde actives sont supérieures à 330 nm. La cellule d'irradiation munie d'un système d'agitation contient 500 mg de cellulose (sur laquelle l'amorceur est préalablement adsorbé), une certaine quantité de monomère et 80 cm³ d'eau. Le système est dégazé par barbotage d'azote. La quantité de produit greffé est déterminée comme étant l'augmentation de poids de la cellulose de départ après irradiation (et après extraction à reflux de l'homopolymère pendant 24 h dans l'acétone).

Les radicaux créés sur la cellulose lors de l'irradiation des systèmes amorceurs ont été détectés par RPE à 77 K, en absence d'oxygène, à l'aide d'un appareillage « Thomson THN 250 ». L'irradiation conduite avec une lampe à mercure à haute pression se fait directement dans la cavité RPE; un système de filtres permet de sélectionner les longueurs d'onde voulues.

Résultats et discussion. — Le tableau montre les résultats obtenus avec chacun des deux amorceurs dans des conditions opératoires bien définies, correspondant sensiblement au maximum de produits greffés que l'on peut obtenir avec le dispositif employé. On constate

Tableau

Taux de greffage obtenus avec deux amorceurs différents.
500 *mg de cellulose,* 80 *cm³ d'eau,* 2 *h d'irradiation, intensité incidente de la lampe dans le domaine utile de longueur d'onde :* $1{,}8.10^{16}$ *phot.cm².s⁻¹.*

Amorceur	Quantité d'amorceur (mg)	Quantité de méthacrylate (g)	Greffé (%)
Benzophénone-THF	50	2,5	47
Diméthoxy-2.2 Phényl-2 Acétophénone	10	5	57

que les taux de produits retenus sur la cellulose, après une extraction assez sévère, sont élevés. Le taux avant extraction est environ 1,8 fois le taux après extraction.

Dans le cas d'une irradiation directe de la cellulose réalisée dans une cellule en quartz, on obtient des taux de greffage de l'ordre de 50 et 80 % avec 2,5 et 5 g de monomère, respectivement. Le flux de photons *actifs* étant de $3{,}8.10^{16}$ phot/cm²/s, il apparaît que l'efficacité de la réaction (considérée sous l'aspect du taux de greffage observé par rapport à l'énergie mise en jeu) est aussi bonne dans le cas de l'irradiation proche ultraviolette qui, du point de vue technologique comme nous l'avons signalé, est beaucoup plus facile à mettre en œuvre.

Différents essais ont été menés en présence d'air. Dans ce cas, on observe une période d'inhibition et des taux de greffage plus faibles (par exemple, au bout de 2 h, 5 % en utilisant le dérivé de benzoïne comme amorceur, 8 % en présence de benzophénone, 7 % en irradiant avec toutes les longueurs d'onde émises par la lampe). Ceci signifie que des réactions de greffage sur des films doivent encore être possibles en présence d'air puisque de très faibles quantités de polymère sont alors suffisantes pour modifier l'état de surface.

Les signaux RPE obtenus sont voisins de ceux observés par irradiation directe (*fig.*). En s'appuyant sur les travaux de Hon [6] effectués sur des celluloses de bois éclairées à 254 nm, il est possible, comme nous le montrerons plus en détail dans une prochaine publication, de décomposer le signal observé en trois signaux singulet ($\Delta H \sim 15$ G), doublet

(constante de couplage : 20-25 G), triplet (constante de couplage : 30-35 G), attribuables respectivement aux radicaux issus de la coupure des liaisons glucosidiques (I) et (II) et provenant des réactions d'arrachement d'hydrogène sur le tronc cellulosique (par exemple III).

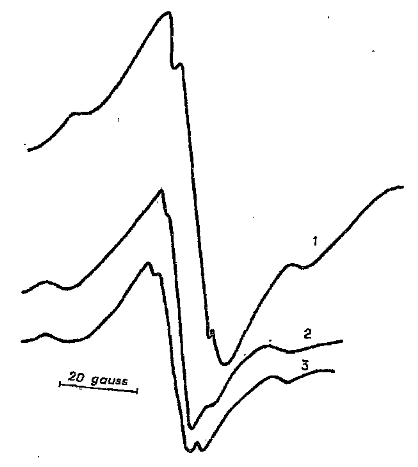
CH_2OH — O — $CH^{\bullet}$ — OH OH (I)

CH_2OH — O — $^{\bullet}O–C$ — OH (OH) (II)

CH_2OH — O — O — OH OH (III)

On peut remarquer que la proportion relative des radicaux créés sur le cycle est plus grande lors d'une irradiation à 254 nm alors que la benzophénone conduit à des coupures des liaisons glucosidiques plus importantes encore que le dérivé de benzoïne. Il s'ensuit donc une réaction de dégradation de la cellulose plus prononcée lorsqu'on utilise ces systèmes amorceurs (nous avons entrepris des études avec d'autres amorceurs qui semblent donner la possibilité de remédier en partie à ce problème).

Ces résultats préliminaires posent par ailleurs d'intéressantes questions sur la réactivité des différents amorceurs en relation très étroite avec les taux de greffage observés. En effet, tous les problèmes inhérents à l'accessibilité de la fibre pour créer les macroradicaux sont à considérer puisque les tailles des radicaux cétyle et benzoyle sont différentes. Les réactions d'abstraction d'hydrogène apparaissent effectivement plus faciles avec le dérivé de benzoïne (*fig.*) et permettent de limiter également les coupures de la chaîne cellulosique.



Spectres RPE obtenus par irradiation directe de la cellulose [1[et par irradiation photosensibilisée avec de la benzophénone [2] et de la diméthoxy-2.2 phényl-2 acétophénone [3]. Amplitude de modulation : 1 G; puissance du klystron : 1 mW; $g = 2{,}003$; intensité de la source lumineuse : 2.10^{17} phot.$cm^{-2}.s^{-1}$.

On observe également qu'un donneur d'hydrogène (THF en l'occurrence) est nécessaire pour obtenir une réaction de greffage alors que nous avons vérifié, par une étude RPE,

que des radicaux peuvent être créés directement par irradiation du système cellulose-benzophénone seule. Ceci pourrait laisser supposer que la réaction se fait essentiellement selon un schéma du type suivant (M étant le monomère) :

$$\mathrm{THF} + \varphi-\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\varphi \underset{h\nu}{\rightarrow} \varphi-\underset{\underset{\mathrm{OH}}{|}}{\dot{\mathrm{C}}}-\varphi + \mathrm{THF}^{\cdot}$$

$$\underset{\mathrm{M}}{\rightarrow} \mathrm{THF}-\mathrm{M}^{\cdot} \underset{n\mathrm{M}}{\rightarrow} \mathrm{THF}\,(\mathrm{M})_n\mathrm{M}^{\cdot} \xrightarrow{\mathrm{Cell}} \mathrm{THF}-(\mathrm{M})_n-\mathrm{Cell}$$

au détriment de la séquence :

$$\mathrm{Cell} + \varphi-\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\varphi \underset{h\nu}{\rightarrow} \mathrm{Cell}^{\cdot} \underset{\mathrm{M}}{\rightarrow} \mathrm{Cell}-\mathrm{M}^{\cdot} \underset{n\mathrm{M}}{\rightarrow} \mathrm{Cell}-(\mathrm{M})_n^{\cdot}$$

Conclusion. — *En conclusion,* nous pouvons souligner d'une part que le greffage du méthacrylate de méthyle sur la cellulose est aussi efficace par irradiation photosensibilisée que par irradiation directe, et d'autre part que, grâce à une meilleure connaissance des processus mis en jeu, il semble possible de pouvoir sélectionner le système amorceur pour obtenir à la fois les meilleurs taux de greffage et le minimum de dégradation de la chaîne de cellulose. Ces différents points sont actuellement développés dans le cadre d'une étude systématique de toute une série d'amorceurs (dérivés de benzoïne et de benzophénone notamment) et d'une famille de monomères vinyliques.

(*) Remise le 29 janvier 1979.

[1] A. Chapiro, M. Foex et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *European Polymer J.*, 13, 1977, p. 643.
[2] A. Gangneux, D. Wattiez et E. Maréchal, *European Polymer J.*, 12, 1976, p. 535.
[3] Y. Ogiwara et H. Kubota, *J. Polymer Sc.*, A-1, n° 9, 1971, p. 2549.
[4] J. P. Vierling et R. A. Schutz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4445.
[5] A. Corey et C. Cray, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1924, p. 853 et 1130.
[6] N. S. Hon, *J. Polymer Sc.*, A-1, n° 16, 1976, p. 2497.

Laboratoire de Photochimie générale,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 386,
École nationale supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, *rue Alfred-Werner,* 68093 *Mulhouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude du système ternaire* Sn-Tl-Se (*section* SnSe-TlSe). Note (*) de **Pascal Houenou, Rose Éholié** et **Jean Flahaut,** transmise par Paul Hagenmuller.

Le système SnSe-TlSe est la juxtaposition des deux quasi binaires SnSe-Tl_2SnSe_3 et Tl_2SnSe_3-TlSe. Dans ces quasi binaires existent respectivement les phases $Tl_3Sn_2Se_5$ et Tl_3SnSe_4. $Tl_3Sn_2Se_5$ comporte une décomposition péritectique à 490°C à la limite de la congruence; il forme un eutectique avec Tl_2SnSe_3 à 444°C. Tl_3SnSe_4 se décompose de manière péritectique à 360°C; l'eutectique correspondant est à 300°C.

The SnSe-TlSe *system is formed by the juxtaposition of the two quasi-binary systems:* SnSe-Tl_2SnSe_3 *and* Tl_2SnSe_3-TlSe. *In these systems, the following intermediate phases respectively exist:* $Tl_3Sn_2Se_5$ *and* Tl_3SnSe_4. $Tl_3Sn_2Se_5$ *has a peritectic decomposition at* 490°C, *at the limit of the congruency; it forms an eutectic with* Tl_2SnSe_3 *at* 444°C *for the composition* $\rho = 0.64$ (*with* $\rho =$ *at* Tl/(*at* Tl + *at* Sn)). Tl_3SnSe_4 *has also a peritectic decomposition, at* 360°C *for about* $\rho = 0.90$.

En 1976, nous avions décrit le système quasi binaire Tl_2Se-$SnSe_2$ [1] dans lequel nous signalions, entre autres, l'existence de la phase Tl_2SnSe_3. Celle-ci semble jouer un rôle charnière dans le système Sn-Tl-Se. En effet, seule phase ternaire à fusion congruente, elle est le point de convergence de plusieurs sections quasi binaires. L'étude structurale de Tl_2SnSe_3 est maintenant terminée et est en cours de publication [2]. Tl_2SnSe_3 cristallise dans le système orthorhombique de paramètres : $a=8{,}05$ Å; $b=8{,}17$ Å; $c=21{,}24$ Å, Z=8.

Cette maille est une maille multiple de celle que nous avions donnée. Le groupe d'espace est P *n a m*.

Dans la présente Note est décrit le système SnSe-TlSe, qui fait également intervenir le composé Tl_2SnSe_3. Nous étudierons séparément les portions SnSe-Tl_2SnSe_3 et Tl_2SnSe_3-TlSe de ce système, qui se comportent chacune comme un système quasi binaire indépendant.

Les compositions des différents échantillons sont définies par le rapport $\rho =$ atomes Tl/atomes Tl + atomes Sn.

Les échantillons sont préparés à partir des trois éléments constituants introduits en proportions convenables dans des ampoules de silice scellées sous vide de 10^{-3} Torr. Les ampoules sont portées à 600°C pendant quelques heures avant d'être maintenues à 300°C pendant 2 à 3 jours, puis trempées.

PORTION SnSe-Tl_2SnSe_3 ($0 \leq \rho \leq 0{,}67$). — L'analyse radiocristallographique d'échantillons de compositions comprises entre $\rho = 0$ et $0{,}60$ révèle la présence de SnSe et d'une autre phase. Pour $\rho = 0{,}60$ le diffractogramme est exempt des raies de SnSe et caractéristique de cette nouvelle phase à laquelle nous attribuons la formule $Tl_3Sn_2Se_5$ (phase Y).

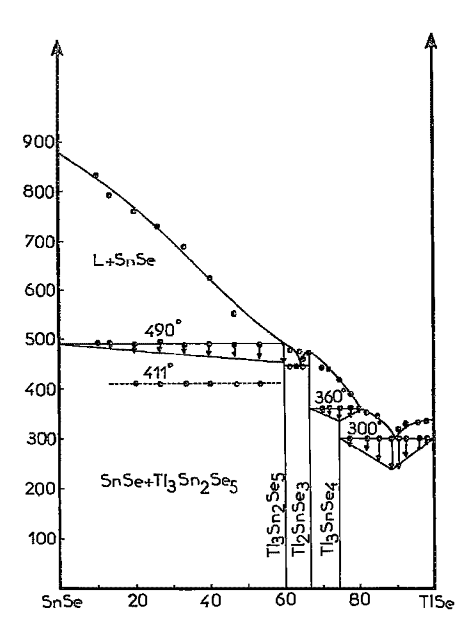
De $\rho = 0{,}60$ à $0{,}67$ (phase A : Tl_2SnSe_3) on observe un mélange de Y et A.

L'examen des courbes d'analyse thermique différentielle conduit aux résultats suivants : le composé Y présente une décomposition péritectique à la limite de la congruence, à 490°C (*fig.*). Entre Y et A existe un eutectique fondant à 444°C pour une composition voisine de $\rho = 0{,}64$.

De $\rho = 0{,}06$ à $0{,}60$ on observe un faible pic à 411°C. L'examen de thermogrammes d'échantillons de compositions comprises dans le triangle secondaire SnSe-Y-Tl_4SnSe_4 (quand on considère le ternaire Tl-Sn-Se) montre que ce pic appartient à l'invariant dudit triangle. C'est probablement en raison d'une dissociation au cours des chauffages que ce pic, étranger à cette section, y est observé.

Notons enfin que le système SnSe-Tl_2SnSe_3 est un système quasi binaire puisque les températures eutectiques de part et d'autre de la section sont inférieures à 440°C. La transition de phases de SnSe vers 540°C n'est pas rencontrée ici.

PORTION Tl_2SnSe_3-TlSe ($0{,}67 \leq \rho \leq 1$). — L'analyse radiocristallographique et l'analyse thermique différentielle utilisées conjointement ont permis de mettre en évidence une nouvelle phase pour $\rho = 0{,}75$, de formule Tl_3SnSe_4, (composé X) qui se décompose de façon péritectique à 360°C. Les composés X et TlSe forment un eutectique fondant à 300°C pour une composition d'environ 0,90. Là aussi l'eutectique est en forme de selle et cette section est encore un quasi binaire.



En résumé, l'étude du système SnSe-TlSe a permis de mettre en évidence les deux phases nouvelles $Tl_3Sn_2Se_5$ et Tl_3SnSe_4. Ces phases présentent l'intérêt de faire intervenir plusieurs états d'oxydation des deux éléments métalliques : +1 et +3 du thallium, et +2 et +4 de l'étain. Mais puisque dans Tl_2SnSe_3, comme la structure cristalline le montre, l'étain se trouve à l'état +4 en présence de Tl+1, on peut envisager dès maintenant que le Tl+3 ne se rencontrera que lorsque l'étain sera exclusivement à l'état tétravalent. Dans ces conditions, $Tl_3Sn_2Se_5$ serait $Tl(I)_6(SnII)Sn(IV)_3Se_{10}$ et Tl_3SnSe_4 : $Tl(I)_5(TlIII)(SnIV)_2Se_8$. La résolution des structures cristallines permettrait de répondre à ces hypothèses; mais malheureusement nos efforts pour isoler des monocristaux sont pour le moment vains.

Finalement, le ternaire Tl-Sn-Se se fait remarquer par une grande richesse de phases, dont nous nous proposons maintenant de préciser les principales propriétés.

LECTURE DU DIFFRACTOGRAMME DE $Tl_3Sn_2Se_5$ [3]. — 4,19 (48); 3,90 (17); 3,84 (0,6); 3,80 (8); 3,75 (9); 3,69 (6); 3,55 (20); 3,30 (11); 3,07 (100); 2,97 (41); 2,86 (43); 2,82 (38); 2,77 (19); 2,71 (63); 2,65 (69); 2,58 (35); 2,37 (2); 2,33 (2); 2,28 (2); 2,25 (7); 2,17 (4); 2,13 (4); 2,06 (6); 1,99 (8); 1,95 (11); 1,90 (12); 1,87 (61); 1,85 (24); 1,80 (10); 1,77 (26); 1,73 (14); 1,66 (33).

LECTURE DU DIFFRACTOGRAMME DE Tl_3SnSe_4 [3]. — 4-3,97 (100); 3,66 (27); 3,35 (0,5); 3,30 (0,4); 3,11 (9); 3,05 (5); 3,00 (5); 2,93 (5); 2,90 (12); 2,86 (40); 2,76 (64); 2,74 (39); 2,67 (32); 2,62 (32); 2,54 (4); 2,52 (6); 2,42 (5); 2,39 (5); 2,31 (9); 2,23 (7); 2,19 (18); 2 (5); 1,97 (6); 1,90 (29); 1,83 (21).

(*) Remise le 8 janvier 1979.

[1] P. HOUENOU et R. ÉHOLIÉ, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 731.

[2] S. JAULMES et P. HOUENOU (à paraître).

[3] Nous indiquons ici les distances réticulaires (angströms) et entre parenthèses les intensités des pics (ramenés à la valeur 100 pour la raie la plus intense).

P. H. et R. E. : *Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, B. P. n° 4322, *Abidjan, République de Côte-d'Ivoire;*

J. F. : *Laboratoire de Chimie minérale structurale,*
Faculté de pharmacie, 4, *avenue de l'Observatoire,* 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques caractéristiques d'une variété métastable du tantalate de zinc.* Note (*) de **Bernard Durand** et **Henri Loiseleur**, présentée par Georges Champetier.

Le métatantalate de zinc $ZnTa_2O_6$ existe sous une variété orthorhombique métastable; elle est obtenue par réaction de substitution à 500°C entre le tantalate de lithium $LiTaO_3$ et le sulfate $K_2Zn(SO_4)_2$ fondu et se transforme par chauffage à 840°C en la variété orthorhombique stable déjà connue.

When it is formed by a substitution reaction at 500°C between lithium tantalum oxide $LiTaO_3$ and molten zinc double sulphate $K_2Zn(SO_4)_2$, zinc tantalum oxide $ZnTa_2O_6$ crystallizes in an orthorhombic metastable variety. Annealed at 840°C, it is transformed into the already known orthorhombic stable variety.

L'examen de la réactivité du tantalate de lithium $LiTaO_3$ vis-à-vis d'un certain nombre de sels de métaux bivalents fondus a fait l'objet d'une Note antérieure [1]. Les traitements thermiques à basse température avaient permis de déceler, dans le cas de la réaction avec le sulfate de zinc, l'existence d'une variété métastable exempte de lithium du métatantalate de zinc $ZnTa_2O_6$. Nous relatons maintenant, les résultats de l'analyse radiocristallographique de ce tantalate de zinc métastable, annoncée dans la Note précédente.

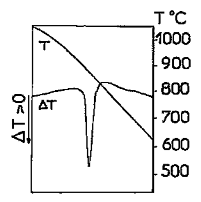


Fig. 1. — Analyse thermique différentielle du métatantalate de zinc métastable.

RAPPEL DES CONDITIONS D'OBTENTION DES TANTALATES DE ZINC. — Un traitement thermique de 24 h à 500°C du tantalate de lithium $LiTaO_3$, en présence du sulfate double de zinc fondu $K_2Zn(SO_4)_2$, conduit à une combinaison métastable, $Li_{2(1-x)}Zn_xTa_2O_6$, renfermant encore de faibles proportions de lithium. Par recuit à 900°C, celle-ci se décompose en un mélange de l'oxyde double initial et de la variété orthorhombique stable du métatantalate de zinc selon

$$Li_{2(1-x)}Zn_xTa_2O_6 \xrightarrow{900^\circ C} 2(1-x)\ LiTaO_3 + x\ ZnTa_2O_6.$$

C'est en procédant à une deuxième double décomposition de 24 h à 500°C entre la phase métastable et le sel fondu, que nous sommes parvenus à préparer la combinaison métastable, $ZnTa_2O_6$, exempte de lithium. Par recuit, elle se transforme, à 840°C selon l'analyse thermique différentielle (*fig.* 1), en une seule phase, la variété orthorhombique stable $ZnTa_2O_6$. Rappelons enfin que le traitement thermique à 600°C, du tantalate de lithium en présence de sulfate zinc fondu, conduit directement à la variété orthorhombique stable du métatantalate de zinc.

INDEXATION DU CLICHÉ DE POUDRE DE LA PHASE MÉTASTABLE EXEMPTE DE LITHIUM. — La figure 2 reproduit une partie des spectres de diffraction X de l'oxyde initial $LiTaO_3$, de la combinaison métastable totalement substituée $ZnTa_2O_6$ et de la variété orthorhombique stable de ce même oxyde. La phase métastable totalement substituée nous paraît

analogue à la phase lacunaire partiellement substituée, Ta_2 (Li, Zn, □) O_6, obtenue par Berthet [2] en faisant réagir le sulfate de zinc à l'état solide avec le tantalate $LiTaO_3$. Le remplacement des ions Li^+ par des ions Zn^{2+} se traduit par le dédoublement de certaines raies et l'apparition de raies faibles. Selon cet auteur, de telles phases cristallisent dans un système orthohexagonal dérivant de la maille hexagonale du tantalate de lithium et seraient des surstructures du corindon.

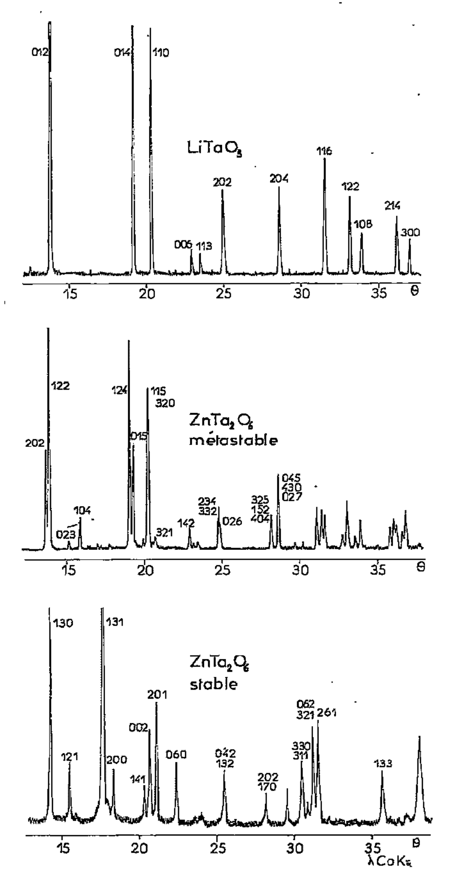


Fig. 2. — Diffractogrammes du tantalate de lithium et des phases orthorhombiques métastable et stable du tantalate de zinc.

Les intensités des raies de l'oxyde métastable exempt de lithium ont été déterminées à l'aide d'un goniomètre équipé d'une imprimante et d'un pas à pas automatique en utilisant la radiation $K_{\bar{\alpha}}$ du cobalt. Les distances interréticulaires ont été mesurées pour 33 raies et les différentes possibilités d'indexation dans les systèmes hexagonal, monoclinique et orthorhombique ont été essayées au moyen du programme d'indexation automatique de Taupin [3]. Il en ressort trois possibilités d'indexation, toutes dans le système orthorhombique. Les paramètres des mailles correspondantes sont très voisins (écart maximal

$5{,}10^{-3}$ Å). Parmi ces 33 raies, 17 sont indexées univoquement, sans ambiguïté possible; elles figurent avec un astérisque dans le tableau II. Nous proposons pour paramètres de la maille orthorhombique, les valeurs affinées par une méthode des moindres carrés en minimisant la quantité $\Sigma(\sin^2\theta_{obs}-\sin^2\theta_{calc})^2$ pour ces 17 raies; elle diffèrent de celles indiquées par Berthet pour la phase lacunaire faiblement substituée (tableau I); le paramètre b est en particulier doublé. Ces paramètres restent cependant compatibles avec ceux d'une maille orthohexagonale calculée à partir de la maille hexagonale du tantalate de lithium, l'écart maximal ne dépassant pas 2 %.

TABLEAU I

Paramètres cristallins

Paramètres	$ZnTa_2O_6$ obtenu par réaction en milieu fondu	$Ta_2(Li, Zn)O_6$ obtenu par Berthet par réaction à l'état solide
a.................	9,003 ± 0,023	9,11
b.................	10,095 ± 0,038	5,07
c.................	14,063 ± 0,038	13,71

Maille orthohexagonale calculée à partir de la maille hexagonale du tantalate de lithium. $a = 8{,}936$; $b = 10{,}318$ $(5{,}159 \times 2)$; $c = 13{,}76$.

TABLEAU II

Indexation du cliché de poudre

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I/I₀
* 1 0 1	7,583	7,560	3
1 2 1	4,202	4,178	1
1 0 3	4,158		
* 2 1 0	4,111	4,116	2
* 2 0 2	3,791	3,788	52
* 1 2 2	3,732	3,734	100
* 0 2 3	3,435	3,427	3
* 1 0 4	3,275	3,283	12
* 3 0 1	2,928	2,935	3
* 1 2 4	2,747	2,745	68
* 0 1 5	2,710	2,711	34
2 3 0	2,695	2,689	2
1 0 5	2,685		
* 1 3 3	2,616	2,621	2
* 1 1 5	2,594	2,591	47
* 3 2 0	2,580	2,582	34
* 3 2 1	2,537	2,539	2
3 0 3	2,528	2,530	3
0 4 0	2,524		
* 1 4 2	2,297	2,294	6
1 0 6	2,268	2,269	2
3 2 3	2,260		
* 4 0 0	2,251	2,250	2
* 3 3 0	2,240	2,242	2
2 3 4	2,139	2,132	
3 3 2	2,134		19
* 0 2 6	2,126	2,127	
3 2 5	1,901		
1 5 2	1,897	1,897	16
4 0 4	1,896		

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I/I₀
0 4 5	1,878		
4 3 0	1,871	1,871	28
0 2 7	1,867		
4 3 2	1,808	1,808	3
2 1 7	1,805		
2 5 2	1,782	1,779	2
4 2 4	1,775		
2 4 5	1,734		
0 1 8	1,732	1,732	13
4 1 5	1,731		
5 1 2	1,719		
1 5 4	1,718	1,717	14
0 4 6	1,717		
2 5 3	1,714	1,707	13
1 1 8	1,701		
5 1 3	1,658		
1 6 0	1,654	1,656	7
4 3 4	1,652		
3 1 7	1,647		
1 6 1	1,642	1,642	17
0 5 5	1,640		
4 0 6	1,624		
3 3 6	1,619	1,619	6
2 1 8	1,616		
1 1 5	1,614		
1 6 2	1,610		
2 4 6	1,605		
4 1 6	1,603	1,604	11
5 0 4	1,603		

CONCLUSION. — L'indexation du cliché de poudre du tantalate de zinc métastable totalement substitué confirme l'hypothèse de Berthet, relative à un tantalate partiellement substitué, selon laquelle la phase métastable cristallise dans un réseau de symétrie orthohexagonale dérivant de la maille hexagonale du tantalate $LiTaO_3$. La formation de ces phases métastables par réaction de double décomposition est attribuable à un mécanisme de substitution par lequel le remplacement des ions lithium par des ions zinc s'opère sans grande modification de l'empilement des atomes d'oxygène de l'oxyde alcalin initial. La phase liquide, constituée par le sel fondu, favorise la diffusion des cations métalliques à l'intérieur du réseau cristallin de l'oxyde initial en assurant un meilleur contact entre le sel et celui-ci ; elle permet ainsi de parvenir à la phase métastable totalement substituée, alors que par réaction entre solides, seul un oxyde partiellement substitué peut être obtenu.

(*) Remise le 30 octobre 1978 et acceptée, après révision, le 8 janvier 1979.

[1] B. DURAND et J. M. PÂRIS, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 591.
[2] G. BERTHET, *Thèse*, Grenoble, 1968.
[3] M. TAUPIN, *J. Appl. Cryst.*, 6, 1973, p. 380-385.

B. D. : *Laboratoire de Chimie minérale-III, U.E.R. de Chimie Biochimie, Université Claude-Bernard - Lyon-I,* 69621 *Villeurbanne ;*
H. L. : *Laboratoire de Chimie analytique-II, U.E.R. de Chimie Biochimie, Université Claude-Bernard - Lyon-I,* 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par RMN du carbone-13 de quelques dérivés bicyclo [n.1.0] alcaniques*. Note (*) de **Pierre Brun, Joseph Casanova, Jacques Hatem, Émile-Jean Vincent, Bernard Waegell** et **Jean-Pierre Zahra**, présentée par Marc Julia.

Nous avons comparé les déplacements chimiques du ^{13}C d'une série de bicyclo [n.1.0] alcanes avec ceux des cyclopropanes identiquement substitués. Ce travail nous a permis de mettre en évidence les modifications géométriques résultant de la substitution et de la taille du cycle.

^{13}C NMR *chemical shifts of bicyclo [n.1.0] alcane derivatives have been compared with those of similarly substituted cyclopropanes. Ring size and substitution effects have been shown.*

L'étude par RMN du carbone-13 de systèmes cyclopropaniques gem-dihalogénés n'a fait l'objet que de peu de travaux à ce jour [1]. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne les systèmes bicyclo [n.1.0] alcaniques [2], bien que ce type de substrat soit couramment utilisé en synthèse pour réaliser des extensions de cycle [3] ou des molécules cage [4].

Nous rapportons dans ce travail les résultats d'une étude que nous avons réalisée sur une série de bicyclo [n.1.0] alcanes diversement substitués (n=4, 5, 6).

La comparaison des déplacements chimiques des carbones C_x d'une part et des carbones C_1 et C'_1 d'autre part, respectivement dans les cyclopropanes **1** à **6** (tableau 1) et dans les bicyclo [n.1.0] alcanes **7** à **21** (tableau 2) nous a permis :

— de déterminer, à l'aide des effets mesurés sur le déplacement chimique du C_x, l'influence comparative des cyclopropanes et des gem-dihalogénocyclopropanes sur la conformation des cycles accolés (six à huit chaînons);

— d'apprécier l'effet d'annélation. Celui-ci traduit l'influence de la taille du cycle accolé au cyclopropane sur le déplacement chimique des carbones de jonction de cycle C_1 et C'_1.

TABLEAU 1

Déplacements chimiques en parties par million des carbones des dérivés cyclopropaniques **1** *à* **6** [5]

2CH3, 2'CH3, 1, 1', R, X, X

1 R=H, X=H, **2** R=H, X=Cl, **3** R=H, X=Br, **4** R=CH_3, X=H, **5** R=CH_3, X=Cl, **6** R=CH_3, X=Br.

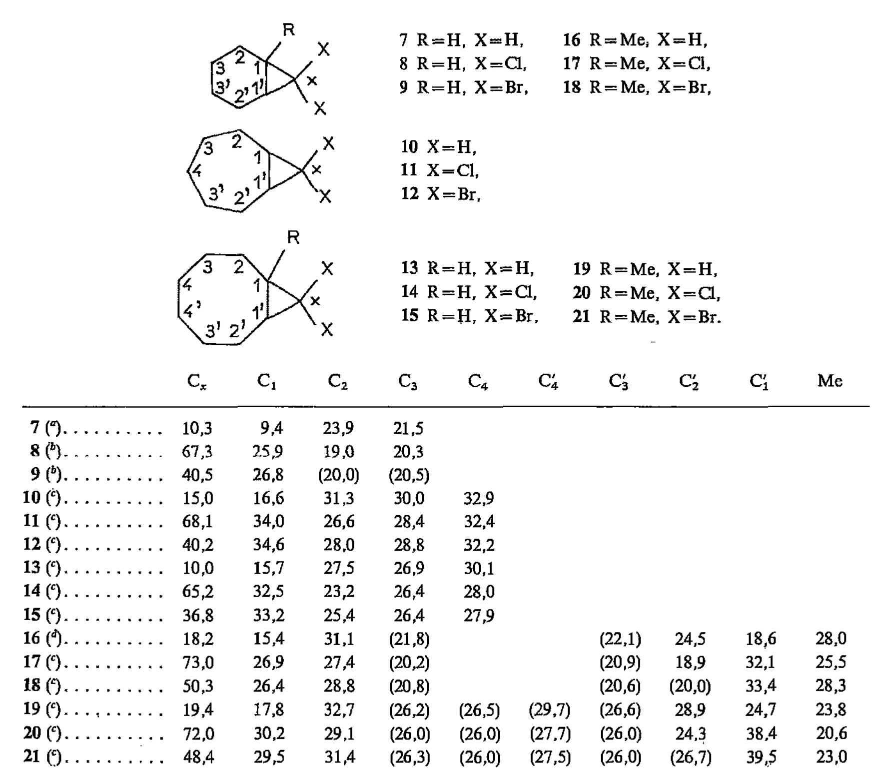
	C_x	C_1	C'_1	C_2	C'_2	CH_3
1 (a)	13,6	9,8	9,8	13,0	13,0	
2 (a)	67,1	27,0	27,0	8,1	8,1	
3 (b)	39,7	27,9	27,9	10,8	10,8	
4 (b)	20,9	15,1	18,4	14,1	19,6	27,4
5 (b)	72,5	28,0	33,1	9,5	16,8	24,0
6 (b)	49,3	27,6	34,3	12,0	19,1	27,2

(a) *Voir* référence [1 *a*]; (b) ce travail.

(1) Conformation des bicyclo [n.1.0] alcanes. — (*a*) *Substrats bicyclo* [4.1.0] *heptaniques* **7-9** *et* **16-18**. — La comparaison des déplacements chimiques du C_x dans **7**, **8** et **9**, et des déplacements chimiques du même carbone dans les *cis* diméthyl-1.2 cyclopropanes **1**, **2** et **3**, met en évidence une variation négligeable dans les dérivés gem-dihalogénés (Δδ de

TABLEAU 2

Déplacements chimiques, en parties par million, des carbones des dérivés bicyclo [*n*.1.0] *alcaniques* **7** *à* **21** [5]



7 R=H, X=H, 8 R=H, X=Cl, 9 R=H, X=Br, 16 R=Me, X=H, 17 R=Me, X=Cl, 18 R=Me, X=Br,

10 X=H, 11 X=Cl, 12 X=Br,

13 R=H, X=H, 14 R=H, X=Cl, 15 R=H, X=Br, 19 R=Me, X=H, 20 R=Me, X=Cl, 21 R=Me, X=Br.

	C_x	C_1	C_2	C_3	C_4	C'_4	C'_3	C'_2	C'_1	Me
7 ([a])	10,3	9,4	23,9	21,5						
8 ([b])	67,3	25,9	19,0	20,3						
9 ([b])	40,5	26,8	(20,0)	(20,5)						
10 ([c])	15,0	16,6	31,3	30,0	32,9					
11 ([c])	68,1	34,0	26,6	28,4	32,4					
12 ([c])	40,2	34,6	28,0	28,8	32,2					
13 ([c])	10,0	15,7	27,5	26,9	30,1					
14 ([c])	65,2	32,5	23,2	26,4	28,0					
15 ([c])	36,8	33,2	25,4	26,4	27,9					
16 ([d])	18,2	15,4	31,1	(21,8)			(22,1)	24,5	18,6	28,0
17 ([c])	73,0	26,9	27,4	(20,2)			(20,9)	18,9	32,1	25,5
18 ([c])	50,3	26,4	28,8	(20,8)			(20,6)	(20,0)	33,4	28,3
19 ([c])	19,4	17,8	32,7	(26,2)	(26,5)	(29,7)	(26,6)	28,9	24,7	23,8
20 ([c])	72,0	30,2	29,1	(26,0)	(26,0)	(27,7)	(26,0)	24,3	38,4	20,6
21 ([c])	48,4	29,5	31,4	(26,3)	(26,0)	(27,5)	(26,0)	(26,7)	39,5	23,0

Sur une même ligne les valeurs entre parenthèses peuvent être interchangées; ([a]) référence [6]; ([b]) les valeurs obtenues sont en accord avec celles décrites dans 2 *a*; ([c]) ce travail; ([d]) valeurs également décrites dans [2 *b*].

0,2 et $0,8.10^{-6}$ pour **8** et **9** respectivement) et un blindage de $-3,3.10^{-6}$, dans le cas de l'hydrocarbure **7**. Nous interprétons ce dernier effet par une interaction stérique de type γ gauche du carbone C_x avec le carbone C_3 ou C'_3. Cela implique une conformation demi-chaise pour la portion cyclohexanique. Cette conformation est analogue à celle du cyclohexène [9] et à celle de son époxyde [10].

Lorsqu'on substitue les deux protons par deux halogènes, l'importante interaction supplémentaire entre l'halogène *endo* et l'hydrogène fixé sur C_3 provoque un aplatissement de la portion cyclohexanique. Cela se traduit alors par une disparition de l'effet γ gauche et de l'effet de blindage qui en découle.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas des homologues méthylés **16**, **17** et **18** lorsqu'on les compare à **4**, **5** et **6**.

(*b*) *Substrats bicyclo* [5.1.0] *octaniques* **10**, **11** *et* **12**. — On observe un déblindage au niveau du carbone C_x quand on compare ces dérivés aux cyclopropanes de référence **1**, **2** et **3** ($\Delta\delta = +1,4$; $+1,0$; $+0,5.10^{-6}$). Il n'y a donc pas dans ces substrats d'effet γ gauche. Cela

implique une structure telle que les liaisons C_2-C_3 (et $C'_2-C'_3$) sont *trans* anti-parallèles par rapport aux liaisons C_1-C_x (et C'_1-C_x) et donc une conformation chaise voisine de celle du cycloheptène [11], de l'époxyde qui en dérive [12] et du dichloro-8,8 dioxa-3,5 bicyclo [5.1.0] octane [13].

(*c*) *Substrats bicyclo* [6.1.0] *nonaniques* **13-15** *et* **19-21**. — Dans ces dérivés, on observe un blindage du carbone C_x par rapport au même carbone dans les dérivés cyclopropaniques de référence. Le déplacement vers le champ fort est de $3{,}6.10^{-6}$ pour l'hydrocarbure **13**, il est de $1{,}9.10^{-6}$ pour **14** et $2{,}9.10^{-6}$ pour **15**. Le blindage observé dans **13**, met en évidence une interaction γ gauche avec des carbones du cycle, comme cela est le cas dans le bicyclo [4.1.0] heptane **7** ($\Delta\delta = -3{,}3.10^{-6}$). Ce déplacement champ haut ne peut être expliqué à partir d'une conformation bateau-chaise du cycle du cycle à huit chaînons (*fig*. I, I), telle qu'elle est décrite

I II III

Les carbones en interaction avec C_x sont notés ●.

pour le *cis*-cyclooctène ([11], [14]) et pour l'époxyde correspondant [15]. Par contre une conformation chaise (deux formes en équilibre, *fig*., II) ou chaise croisée (*fig*., III) serait plus en accord avec le blindage observé. Un équilibre entre les deux conformations chaise (II) permet par ailleurs d'expliquer la diminution de l'effet de blindage lorsqu'on remplace les hydrogènes sur C_x par des halogènes dans les composés **14** et **15**.

Les mêmes effets, considérablement atténués, se retrouvent au niveau des homologues méthylés comparés aux cyclopropanes ayant le même degré de substitution **4**, **5** et **6**. Cependant, étant donné la complexité conformationnelle du cycle à huit carbones, on ne peut exclure, pour les cinq derniers substrats, un mélange de plusieurs conformations d'énergie voisine [16].

(2) EFFET D'ANNÉLATION. — Pour étudier cet effet, nous comparons les fréquences de résonance des carbones C_1 et C'_1 dans les systèmes bicyclo [*n*.1.0] alcaniques et celles mesurées sur les substrats de référence. On constate une déviation faible pour les substrats bicyclo [4.1.0] heptaniques **7** à **9** et **16** à **18**, que les carbones soient tertiaires ou quaternaires ($0{,}2 < \Delta\delta < 1{,}2.10^{-6}$) et un écart important dans les bicyclo [5.1.0] octanes **10** à **12** ($6{,}7.10^{-6} < \Delta\delta < 7.10^{-6}$) et bicyclo [6.1.0] nonanes **13** à **15** ($5{,}2.10^{-6} < \Delta\delta < 6{,}2.10^{-6}$). La mise en évidence d'un effet d'annélation important lorsque le cycle accolé au cyclopropane possède sept à huit chaînons et d'un effet d'annélation moindre dans les dérivés bicyclo [4.1.0] heptaniques est à rapprocher du fait que l'excès d'énergie par rapport aux alcanes linéaires est quasiment nul pour le cyclohexane tandis qu'il est élevé pour le cycloheptane et le cyclooctane [17].

CONCLUSION. — Ce travail montre que l'analyse comparative des déplacements chimiques des carbones cyclopropaniques de trois séries de bicyclo [*n*.1.0] alcanes et des déplacements chimiques des dérivés cyclopropaniques de référence, permet d'obtenir des informations immédiates sur la conformation des substrats étudiés. Dans cette approche le cyclopropane joue le rôle de sonde conformationnelle.

(*) Remise le 15 janvier 1979.

[1] (a) J. P. Monti, R. Faure et E. J. Vincent, *Org. Magnetic Resonance*, 8, 1978, p. 611; (b) D. C. Duffey, R. C. Gueldner, B. R. Layton et J. P. Minyard, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1082; W. F. Reynolds, R. H. Kohler et G. K. Hamer, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 4671.

[2] (a) T. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka et K. Saito, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 666; (b) T. Pehk, H. Kooskoya, E. Lippmaa, V. I. Lisenkov, G. V. Deshchits, et I. I. Bardyshev, *Vesti. Akad. Nauk B.S.S.R., Ser. Khim. Nauk.*, 1977, p. 96; CA 1977, 86, p. 451, 170214 K.

[3] Pour une revue *voir* R. Barlet et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3729; P. Brun, J. Casanova, J. Hatem et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 521 et références citées.

[4] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, p. 254, Academic Press, New York, 1971.

[5] Le système de numérotation des carbones, bien que non conforme à la nomenclature officielle, a été choisi de façon à conserver les mêmes numéros aux carbones cyclopropaniques dans toute la série de composés. Les spectres de RMN du carbone-13 ont été enregistrés sur un appareil « Varian CFT 20 », en solution dans $CDCl_3$, en prenant le TMS comme référence interne. Les attributions des différents carbones ont été faites en utilisant les spectres partiellement découplés [7], en tenant compte des effets α, β et γ des différents substituants [8] et des données de la littérature ([2], [6]).

[6] F. Fringuelli, H. E. Gottlieb, E. W. Hagaman, A. Taticchi, E. Wenkert et P. M. Wovkulich, *Gazz. Chim. Ital.*, 105, 1976, p. 1215.

[7] R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 3845.

[8] J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.

[9] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, p. 111, Wiley, New York, 1965.

[10] N. R. Easton Jr, F. A. L. Anet, P. A. Burns et C. S. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3945.

[11] N. L. Allinger et J. T. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1972, p. 5734; O. Ermer et S. Lifson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4121.

[12] K. L. Servis, E. A. Noe, N. R. Easton Jr et F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 4185.

[13] J. Soulier, M. Farines, A. Laguerre et A. Bonafos-Bastouill, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 307.

[14] G. Favini, G. Buemi et M. Raimondi, *J. Mol. Struct.*, 5, 1970, p. 101.

[15] K. L. Servis et E. A. Noe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 171.

[16] J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7036, 7043 et 7047.

[17] V. Prelog, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1433.

P. B., J. C., J. H., B. W. et J.-P. Z. : *Laboratoire de Stéréochimie, associé au C.N.R.S., U.D.E.S.A.M., Saint-Jérôme,* 13397 *Marseille Cedex* 4;

E.-J. V. : *Laboratoire de Chimie organique physique, associé au C.N.R.S., U.D.E.S.A.M., Saint-Jérôme,* 13397 *Marseille Cedex* 4.

ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation et comportement électrochimique des variétés alpha et bêta* PbO_2. Note (*) de **Hoan Nguyen Cong, Jean Brenet** et **Peter Faber**, présentée par Gaston Charlot.

L'expérience a montré qu'il est possible d'obtenir par oxydation anodique des variétés alpha et beta PbO_2 parfaitement pures du point de vue cristallographique. Il a été montré que seule la variété α après réduction cathodique est susceptible d'une recharge en milieu H_2SO_4, 8 N.

Our results have demonstrated the possibility of preparing through anodic oxidation rigorously pure alpha and beta PbO_2 *phases from the crystallographic point of view. After cathodic reduction, only the* α-PbO_2 *variety can be recharged in* H_2SO_4, 8 N.

Le comportement électrochimique des oxydes de plomb en général, et des variétés α-PbO_2 et β-PbO_2 en particulier, a fait l'objet de nombreux travaux. Ces variétés, selon les auteurs, peuvent être obtenues soit par voie chimique, soit par voie électrochimique. Cependant, il semble bien que leur obtention rigoureusement pure du point de vue cristallographique, est très difficile, voire impossible.

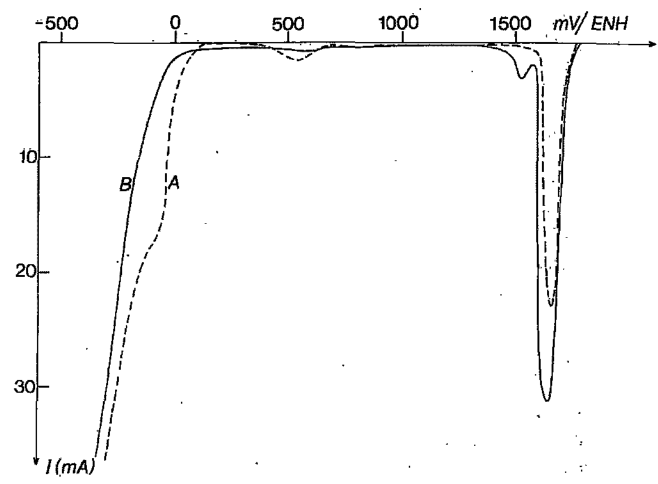


Fig. 1

Nous nous sommes donc attachés à préparer en particulier la variété α-PbO_2 exempte de toute trace d'une autre variété de PbO_2 ou d'oxyde inférieur. A cet effet, nous avons préparé α-PbO_2 par électrolyse. L'oxydation anodique a été effectuée, à température ambiante, dans une solution contenant par litre : 0,01 M de citrate de plomb, et 1 M de KOH, le dépôt s'effectuant sur anode de platine. Avant chaque expérience, l'électrode était chauffée au rouge dans la flamme réductrice d'un bec Bunsen, faute de quoi il est impossible d'obtenir ultérieurement un dépôt homogène. Le courant d'oxydation anodique est maintenu à 100 mA pendant 2 à 3 mn, puis à 10 mA pendant 25 mn. Sans cette précaution et en électrolysant directement à 100 ou à 10 mA, le produit obtenu, contrôlé par rayons X, est amorphe ou présente des traces d'oxyde inférieur.

Pour β-PbO_2, on a opéré par oxydation anodique à partir d'une solution de nitrate de Pb, à 0,5 M dans HNO_3, 1 M, avec un courant d'électrolyse de 1 mA. La pureté cristallographique a été aussi contrôlée par rayons X.

Nous avons comparé le comportement électrochimique de α et β-PbO_2, ainsi préparés, dans le milieu H_2SO_4, 8 N par le tracé des courbes intensité-potentiel avec une vitesse de balayage de 100 mV/mn (*fig.* 1 et 2).

La figure 1, courbe *a*, montre la réduction de α-PbO_2 avec un pic de réduction au potentiel de + 1,680 V/ENH. Le produit réduit est ensuite porté rapidement pendant 5 mn au potentiel de + 2,07 V/ENH. Cela équivaut à une « recharge » du produit. La courbe *b* (*fig.* 1) correspond à une nouvelle réduction. On observe un accroissement de 50 % du maximum d'intensité du pic de réduction, pour le même potentiel de + 1,680 V/ENH

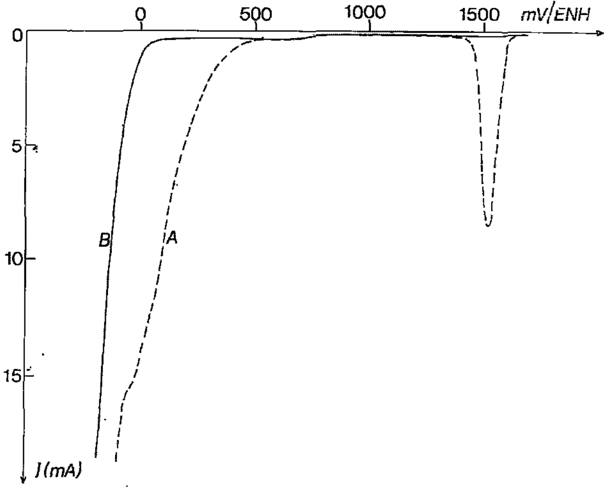


Fig. 2

que précédemment. Il apparaît, en outre, un pic pour le potentiel de + 1,52 V/ENH, correspondant au pic de réduction observé pour β-PbO_2 (*fig.* 2, courbe *a*). Pour ce dernier (*fig.* 2, courbes *a* et *b*), on n'a observé aucun phénomène comparable à celui relatif à α-PbO_2. Le pic de réduction à + 1,52 V/ENH (*fig.* 1, courbe *b*) nous permet de dire que très probablement lors de la ré-oxydation de α-PbO_2, il y a formation de β-PbO_2 (*fig.* 2, courbe *b*). Ce fait, à notre connaissance, est tout à fait nouveau car les travaux de Bode [1] et Ruetschi [2], en particulier, n'avaient porté que sur des préparations constituées par des mélanges des deux variétés α et β.

L'accroissement de la réactivité de α-PbO_2 lors de la réoxydation peut, selon nous, être attribuée à la formation de β-PbO_2 lors de la « recharge ». Cette variété contribuant à accroître la conductibilité électronique de la masse car β-PbO_2 est un conducteur proche de l'état métallique.

Ces résultats montrent bien, à notre avis, le rôle essentiel joué par α-PbO_2 et peuvent conduire à des conceptions différentes de celles pratiquées à ce jour dans la préparation des plaques positives d'accumulateurs. D'autres facteurs sont en outre en cours d'examen pour accroître la réactivité : par exemple l'influence d'ions étrangers tant dans la prépa-

ration de PbO_2 que lors de la décharge en milieu sulfurique, ou encore l'influence de la teneur en H_2O ou en groupes OH acides.

(*) Remise le 19 février 1979.

[1] H. BODE et E. VOSS, *Electrochim. Acta*, 1, 1959, p. 318.
[2] P. RUETSCHI et R. T. ANGSTADT, *J. Electrochem. Soc. U.S.A.*, 111, 1964, p. 1323.

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 468, *Université Louis-Pasteur,*
4, *rue B.-Pascal,* 67000 *Strasbourg.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Dimorphisme du complexe actif de bromure de chrome (III) triéthylènediamine* $(+)_{589}Cr(en)_3Br_3$. Note (*) de **Pierre Spinat, Annick Whuier** et **Catherine Brouty**, présentée par Jean Wyart.

(+) $Cr(en)_3Br_3$ 0,6 H_2O cristallise sous deux formes : l'une est orthorhombique [a=21,019 (4) Å, b=16,460 (3) Å, c=15,346 (3) Å] et appartient au groupe d'espace $P2_1\,2_1\,2_1$, l'autre est cubique [a=43,353 (8) Å] et appartient au groupe $F\,4_1\,32$.

(+) $Cr(en)_3Br_3$*0,6* H_2O *is dimorph. One form is orthorhombic* [a=21.019 (4) Å, b=16.460 (3) Å, c=15.346 (3) Å] *with space group* $P\,2_1\,2_1\,2_1$, *and the other form is cubic* [a=43.353 (8) Å] *with space group* $F\,4_1\,32$.

La préparation du bromure (+) $Cr(en)_3Br_3$ dérive de celle décrite par Galsbøl [1] pour le composé (+) $Cr(en)_3Cl_3$ en remplaçant, lors du traitement du sel double de lithium, l'acide

TABLEAU I

Distances interréticulaires de (+) $Cr(en)_3Br_3$ *forme orthorhombique*

h k l	d_{calc}	d_{obs}	Int.	h k l	d_{calc}	d_{obs}	Int.
1 1 0	12,9591	13,0397	m	5 1 0	4,0731	4,0743	m(−)
1 0 1	12,3945	12,4921	f(−)	5 0 1	4,0545	4,0527	m
1 1 1	9,9012	9,9798	ttf	3 1 3	4,0072	4,0066	ttf
2 1 0	8,8580	8,8889	ttf	5 1 1	3,9368	3,9378	ttf
0 2 0	8,2298	8,2502	ttf	1 4 1	3,9053	3,9045	f
0 0 2	7,6732 }			4 2 2	3,8359 }	3,8327	m
2 1 1	7,6717 }	7,6844	m	2 4 0	3,8317 }		
1 2 0	7,6633 }			4 3 0	3,7950	3,7979	ttf
0 2 1	7,2527	7,2616	f	3 3 2	3,7642	3,7637	m
0 1 2	6,9546	6,9471	tf	5 2 0	3,7437 }	3,7363	tf
1 2 1	6,8561	6,8622	m	0 1 4	3,7364 }		
1 1 2	6,6026	6,6100	f	3 2 3	3,6923	3,6943	F
2 2 0	6,4796	6,4861	f	4 3 1	3,6840 }		
2 0 2	6,1972	6,2002	tf	1 3 3	3,6836 }	3,6825	F
2 2 1	5,9693	5,9861	ttf	1 1 4	3,6788 }		
1 2 2	5,4223	5,4315	ttf	4 0 3	3,6655	3,6679	tf
3 0 2	5,1740 }	5,1650	F	5 2 1	3,6371	3,6361	m
0 3 1	5,1663 }			0 4 2	3,6264	3,6247	tf
1 3 1	5,0170	5,0163	m	2 0 4	3,6040 }	3,6020	m
4 0 1	4,9715 }	4,9723	f	5 1 2	3,5977 }		
1 0 3	4,9704 }			4 1 3	3,5778	3,5797	f
2 2 2	4,9506	4,9506	f	2 3 3	3,5248 }	3,5225	m
0 1 3	4,8850	4,8866	f	2 1 4	3,5206 }		
4 1 1	4,7591 }	4,7586	F	0 2 4	3,4773	3,4775	f
1 1 3	4,7582 }			3 4 1	3,4570	3,4567	m
2 1 3	4,4298 }	4,4298	F(−)	1 2 4	3,4307 }	3,4286	m
4 2 0	4,4290 }			2 4 2	3,4280 }		
3 2 2	4,3803	4,3872	tf	4 3 2	3,4017	3,4010	ttf
1 3 2	4,3657	4,3662	F(−)	5 2 2	3,3646	3,3616	ttf
0 2 3	4,3446 }	4,3454	tf~	4 2 3	3,3484	3,3470	f
4 0 2	4,3356 }			5 3 0	3,3369	3,3374	f(−)
4 2 1	4,2553 }	4,2563	f	3 1 4	3,2969	3,2972	F(+)
1 2 3	4,2546 }			5 3 1	3,2607	3,2625	ttf

h k l	d_{calc}	d_{obs}	Int.
5 0 3	3,2479	3,2511	m(−)
4 4 0	3,2398	3,2399	m(−)
3 4 2	3,2206	3,2197	m(−)
0 5 1	3,2187		
6 0 2	3,1868	3,1867	f
5 1 3	3,1864		
1 5 1	3,1816	3,1802	f
4 4 1	3,1699	3,1695	ttf
1 4 3	3,1696		
6 2 1	3,1545	3,1545	tf
4 0 4	3,0986	3,0981	ttf
2 5 1	3,0776	3,0777	tf
2 4 3	3,0668	3,0657	f
4 3 3	3,0479	3,0477	f
5 2 3	3,0253	3,0222	f(−)
4 4 2	2,9846	2,9839	m
7 1 0	2,9540	2,9538	f
6 3 0	2,9527		
3 5 1	2,9248	2,9227	tf
3 4 3	2,9155	2,9137	tf
7 1 1	2,9008	2,8994	m
2 1 5	2,9001		
4 2 4	2,8999		
6 3 1	2,8995		
6 0 3	2,8904	2,8905	f
5 4 1	2,8881	2,8870	f
3 0 5	2,8114	2,8098	tf
0 4 4	2,8061		
5 1 4	2,7928	2,7932	f
2 2 5	2,7738	2,7736	tf
3 1 5	2,7712		
7 1 2	2,7568	2,7575	f
6 3 2	2,7557		
4 5 1	2,7447	2,7432	f
1 6 0	2,7202	2,7197	tf(−)
2 4 4	2,7111	2,7120	tf
1 6 1	2,6784	2,6770	tf
0 3 5	2,6786		
2 5 3	2,6769		
3 2 5	2,6604	2,6605	tf
2 6 0	2,6543	2,6532	ttf
7 3 0	2,6341	2,6327	ttf
8 0 0	2,6274	2,6269	ttf
4 5 2	2,6218		
4 1 5	2,6166	2,6168	f
2 6 1	2,6155		
7 3 1	2,5961	2,5956	tf
2 3 5	2,5956		
6 0 4	2,5870	2,5885	tf
3 5 3	2,5746	2,5733	f
8 1 1	2,5583	2,5569	f
6 3 3	2,5572		
5 4 3	2,5494	2,5488	f
5 3 4	2,5178	2,5180	f
1 1 6	2,5093	2,5089	f
8 0 2	2,4857	2,4857	f
1 5 4	2,4809	2,4805	ttf~
5 0 5	2,4789		
7 2 3	2,4702	2,4692	ttf
1 4 5	2,4436	2,4442	m
1 6 3	2,4017	2,4018	m(−)
2 2 6	2,3791	2,3773	f(−)
3 1 6	2,3775		
7 1 4	2,3406	2,3396	tf
6 3 4	2,3399		
1 7 0	2,3368	2,3352	tf
8 1 3	2,3139	2,3130	f
7 4 2	2,3128		
9 1 0	2,3123		
5 5 3	2,3120		
1 3 6	2,3042	2,3043	f
6 5 2	2,2897	2,2903	tf
9 1 1	2,2865	2,2861	f(+)
6 1 5	2,2862		
3 6 3	2,2854		
4 2 6	2,2149	2,2142	m(−)
8 4 0	2,2145		
9 1 2	2,2140		
5 6 2	2,2009	2,2004	f
3 3 6	2,2009		
2 7 2	2,1984		
7 4 3	2,1917	2,1907	f(+)
6 4 4	2,1901		
2 6 4	2,1828	2,1821	ttf~
7 3 4	2,1715	2,1715	f(+)
8 0 4	2,1678	2,1668	f(+)
5 1 6	2,1661		
1 4 6	2,1608	2,1611	ttf~
6 6 0	2,1599	2,1593	ttf~
8 3 3	2,1502	2,1490	m(−)
8 1 4	2,1492		
9 3 0	2,1489		
5 5 4	2,1477		
6 6 1	2,1388	2,1371	tf
3 5 5	2,1378		
0 7 3	2,1365		
2 1 7	2,1281	2,1279	m
6 3 5	2,1279		
8 4 2	2,1277		
2 4 6	2,1273		

Intensités relatives : F (fort), m (moyen), f (faible); tf (très faible), ttf (très très faible).

TABLEAU II

Distances interréticulaires de (+) $Cr(en)_3Br_3$ *forme cubique*

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
2 2 2	12,499	12,515	m
3 3 0	10,232	10,218	f
4 2 0	9,635	9,694	ttf
4 4 0	7,655	7,664	m
5 3 1	7,329	7,328	tf
6 2 2	6,529	6,536	m
4 4 4	6,247	6,258	f(−)
7 1 1 5 5 1	6,062	6,071	ttf
8 0 0	5,414	5,419	f
5 5 5 7 5 1	5,000	5,006	ttf
8 4 0	4,845	4,847	m(+)
7 5 3 9 1 1	4,749	4,759	ttf
8 4 2		4,730	
9 3 1	4,540	4,545	ttf
8 4 4	4,420	4,425	tf
6 6 6 10 2 2	4,170	4,172	F
11 1 3 9 7 1 9 5 5	3,790	3,788	tf
8 6 6 10 6 0	3,725	3,717	tf
10 6 2	3,663	3,664	F(+)
8 8 4	3,614	3,613	F(+)
11 5 1 7 7 7	3,575	3,576	tf
11 5 3 9 7 5	3,483	3,482	m
12 4 0	3,427	3,427	m
10 8 0 8 8 6 12 2 4	3,389	3,385	ttf
10 8 2	3,347	3,345	ttf
10 6 6	3,307	3,306	F(−)
12 4 4	3,267	3,268	tf
8 8 8	3,135	3,129	
11 7 5 13 5 1	3,104	3,104	ttf
10 10 2 14 2 2	3,036	3,035	m(−)
12 8 4	2,897	2,897	m
10 10 6 14 6 2	2,823	2,822	m
9 9 9 13 7 5 11 11 1 15 3 3	2,781	2,781	ttf
11 9 7 15 5 1 11 11 3	2,738	2,736	ttf
16 0 0	2,708	2,709	ttf
16 4 0 12 8 8	2,629	2,629	f
13 9 5	2,614	2,614	tf
16 4 4 12 12 0	2,554	2,554	f
11 11 7 13 11 1	2,540	2,541	tf
10 10 10 14 10 2	2,504	2,503	f(+)
15 7 5 13 11 3 13 9 7 17 3 1		2,507	

Intensités relatives : F (fort), m (moyen), f (faible), tf (très faible), ttf (très très faible).

chlorhydrique par l'acide bromhydrique. L'évaporation d'une solution aqueuse de (+) $Cr(en)_3Br_3$ conduit à la formation de cristaux rouge-orangé.

L'état d'hydratation des cristaux ainsi obtenus, est déterminé par analyse thermogravimétrique : le produit fraîchement préparé contient 1,5 H_2O par groupement formulaire, mais l'hydratation n'est plus que de 0,6 H_2O par ion complexe, après quelques semaines d'exposition à l'air libre. Ces résultats mettent en évidence la grande mobilité des molécules d'eau et sont en bon accord avec les études réalisées par Rancke-Madsen et Woldbye [2].

L'activité optique du complexe est contrôlée par mesure du pouvoir rotatoire en solution aqueuse. Le pouvoir rotatoire spécifique de (+) $Cr(en)_3Br_3$ 0,6 H_2O est, pour la raie D du

sodium ($\lambda_D = 589$ nm), $[\alpha_D] = +87{,}9°$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire moléculaire $[M_D] = +421°$.

Une étude cristallographique par diffraction de rayons X révèle que (+) $Cr(en)_3Br_3$ 0,6 H_2O présente un phénomène de dimorphisme. En effet, les cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse sont tout d'abord orthorhombiques. Puis ils subissent à température ambiante une lente évolution dont le processus aboutit à un changement de phase orthorhombique → cubique. Il est remarquable d'observer que cette transformation s'effectue sans destruction des monocristaux. Il faut signaler, par ailleurs, qu'une évaporation rapide conduit immédiatement au mélange des deux formes orthorhombique et cubique.

Les mailles cristallines sont déterminées à partir de diagrammes de cristal tournant, Weissenberg et précession. Leurs paramètres sont affinés à l'aide d'un programme de moindres-carrés, à partir de la mesure de la position des raies de diffraction d'un diagramme de Seeman-Bohlin (λ FeK_α – étalon interne de silicium).

Forme orthorhombique	Forme cubique
$a = 21{,}019(4)$ Å $b = 16{,}460(3)$ Å $c = 15{,}346(3)$ Å	$a = 43{,}353(8)$ Å
$V = 5309$ Å^3	$V = 81482$ Å^3
$Z = 12$	$Z = 192$

La masse molaire et la densité calculée de (+) $Cr(en)_3Br_3$ 0,6 H_2O sont respectivement $M = 482{,}5$ g et $D_c = 1{,}811$. Il est possible de conclure, après examen des règles d'extinction et compte tenu de l'activité optique des cristaux, que les groupes d'espace sont respectivement $P\,2_1\,2_1\,2_1$ et $F\,4_1\,3\,2$. Les tableaux I et II reportent l'indexation des clichés de poudre de chacune de ces deux formes. L'étude structurale de (+) $Cr(en)_3Br_3$ 0,6 H_2O orthorhombique est achevée et doit faire l'objet d'une prochaine publication, celle de la forme cubique est en cours de réalisation.

(*) Remise le 29 janvier 1979.

[1] F. Galsbøl, *Inorg. Synth.*, 12, 1970, p. 269-280.
[2] Rancke-Madsen et F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.*, 1972, p. 3405-3412.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 16, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Electrochimie dans le « Fluosol 43 », émulsion de perfluorocarbure dite « sang artificiel »*. Note (*) de **Mylène Breant** et **Joseph Georges**, présentée par René Lucas.

Le « Fluosol 43 », émulsion aqueuse de perfluorotributylamine utilisée comme substitut du sang, a été considéré comme un solvant non aqueux. La validité d'une électrode au calomel préparée dans ce milieu a été constatée; les domaines d'électroactivité déterminés aux électrodes de mercure, argent, platine, carbone vitreux et carbure de bore, sont analogues à ceux observés dans l'eau dans les mêmes conditions. Les coefficients de diffusion de quelques cations-type se sont révélés plus faibles dans l'émulsion que dans l'eau. L'étude de la réduction de l'oxygène dissous révèle que les méthodes électrochimiques rendent compte globalement des propriétés en solution dans l'émulsion et non uniquement des propriétés en phase aqueuse.

"Fluosol 43", an aqueous emulsion of perfluorotributylamin used as a blood substitute, has been considered as a non aqueous solvent. It appears that a saturated calomel electrode prepared in "Fluosol 43" is a suitable reference system. The electroactivity ranges were determined with the following working electrodes: mercury, silver, platinum, vitrous carbon and boron carbide; they are analogous to those observed in water under the same conditions. The diffusion coefficients of some type-cations are smaller in the emulsion than in water. The study of the reduction of dissolved oxygen shows that the electrochemical procedures take into account the whole behavior of the emulsion towards the solutes and not only the properties of the aqueous phase.

Les besoins en sang humain ne cessent d'augmenter dans le monde alors que le nombre des donneurs est insuffisant pour faire face à cette demande croissante ([1], [2]). De nombreux substituts du sang ont donc été expérimentés et, parmi eux, les émulsions aqueuses de divers perfluorocarbures ([3] à [5]).

Ces derniers composés, inertes chimiquement, non conducteurs et très mauvais solvants, sont cependant susceptibles de transporter les gaz (N_2, CO, CO_2,...) et en particulier l'oxygène.

En présence d'un tensio-actif convenable, ils donnent avec l'eau une émulsion translucide dont les particules ont quelques dizièmes de micron de diamètre. Les sels minéraux et les produits organiques habituellement présents dans le sang peuvent être dissous dans la phase aqueuse de l'émulsion de façon à reconstituer un milieu très proche du sang humain.

L'utilisation clinique de ces produits, prévisible dans un proche avenir, posera le problème des procédés analytiques susceptibles d'être mis en œuvre dans ces milieux très complexes. Nous nous sommes donc intéressés aux possibilités d'emploi des méthodes électrochimiques dans de telles émulsions, et nous avons examiné en premier lieu le « Fluosol 43 ». Cette émulsion, commercialisée par la « Green Cross » japonaise [6], est préparée à partir de perfluorotributylamine (25 %) et d'eau, l'agent tensio-actif utilisé étant le « Pluronic 68 », copolymère polyoxyéthylène-polyoxypropylène. On peut lui ajouter deux « additifs » prévus par le fournisseur et contenant, en milieu aqueux, des chlorures de sodium, potassium, calcium et magnésium, du carbonate acide de sodium, du glucose et de l'hydroxyéthylamidon. On obtient ainsi un substitut du sang prêt à l'usage clinique et contenant 20 % de perfluorotributylamine.

Considérant ce milieu comme un solvant non aqueux, nous avons entrepris d'analyser ses propriétés électrochimiques selon les procédés habituels en pareil cas.

Nous avons donc commencé par vérifier qu'une électrode au calomel préparée dans le « Fluosol 43 » était stable et reproductible. Par rapport à ce système de référence, le ferrocène s'oxyde à $+0,20 \pm 0,01$ V, c'est-à-dire à une valeur très voisine de celle

observée en milieu aqueux : $+0,17\pm0,01$ V (le « Fluosol 43 » étant destiné à l'usage médical, toutes les mesures ont été faites à $37\pm0,5$°C).

Nous avons ensuite déterminé l'étendue des domaines d'électroactivité aux électrodes de mercure, d'argent, de platine, de carbone vitreux et de carbure de bore, tout d'abord dans le « Fluosol 43 » contenant du perchlorate de lithium 0,1 M, puis dans le sang artificiel (« Fluosol 43 » + additifs). Dans tous les cas, la position des barrières est la même, aux erreurs expérimentales près, que celle observée dans les milieux aqueux analogues : eau + $LiClO_4$ 0,1 M et eau + additifs. La présence des additifs est sans influence sur la position des barrières de réduction mais déplace les barrières d'oxydation de 100 à 400 mV vers les valeurs négatives (oxydation des chlorures aux électrodes de platine, carbone et carbure de bore ou formation de chlorures insolubles aux électrodes de mercure et d'argent).

Nous avons alors examiné la réduction de quelques cations-types : Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+} et Zn^{2+} sur électrode de mercure, à 37°C, en milieu $LiClO_4$ 0,1 M, afin de comparer les coefficients de diffusion dans l'eau et dans le « Fluosol 43 » : les valeurs obtenues sont — logiquement — plus faibles dans l'émulsion, plus visqueuse que l'eau (rapport moyen : $0,74\pm0,02$). Les potentiels de demi-vague relatifs à la réduction des cations sus-cités sont identiques dans l'eau et dans le « Fluosol », sauf pour Cd^{2+} dont la réduction est lente dans l'émulsion.

Enfin, nous avons examiné en détail la réduction de l'oxygène, soluté d'importance primordiale dans tous les sangs artificiels. Ce gaz est électroactif à toutes les électrodes que nous avons utilisées; il n'est pas possible de l'éliminer par barbotage d'azote, ce procédé entraînant les perfluorocarbures dont la tension superficielle est extrêmement basse. En revanche, nous avons expérimenté avec succès l'addition de sulfite ou celle de la glucose oxydase [7] qui consomme l'oxygène pour oxyder le glucose du sang artificiel en acide gluconique, non électroactif.

Si l'on n'élimine pas l'oxygène, on observe dans le sang artificiel (tamponné par le mélange bicarbonate des additifs, CO_2 dissous) deux vagues de réduction à l'électrode de mercure et, généralement, une seule aux électrodes solides. Dans des solutions en équilibre avec l'atmosphère, la hauteur des vagues enregistrées dans le sang artificiel est, en moyenne, les 5/3 de celle observée dans l'eau à la même température. On peut en déduire une valeur approchée de la concentration d'oxygène dans le « Fluosol 43 » en utilisant la valeur moyenne 0,74 obtenue pour le rapport des coefficients de diffusion des cations minéraux dans l'eau et le « Fluosol ». Ce chiffre conduit à une concentration d'oxygène 2,25 fois plus grande dans le « Fluosol » que dans l'eau; il est certainement erroné par défaut car le coefficient de diffusion des molécules d'oxygène, principalement transportées dans le « Fluosol » par les très grosses molécules de perfluorotributylamine, doit être inférieur à celui des cations minéraux solvatés par la phase aqueuse de l'émulsion.

Pour cerner de plus près le phénomène, nous avons donc effectué la réduction coulométrique de l'oxygène en milieu KCl 0,5 M, d'une part en milieu aqueux, d'autre part dans le « Fluosol 43 », les deux solutions ayant été mises en équilibre avec l'atmosphère. Les expériences ont été effectuées dans une cellule en couche mince à une électrode de platine. L'analyse mathématique des courbes obtenues montre que la réduction de l'oxygène est une réaction plus complexe dans le « Fluosol » que dans l'eau.

Nous avons déterminé, par intégration graphique, une valeur très approchée de la concentration d'oxygène dans le « Fluosol 43 » : environ trois fois celle obtenue dans l'eau, rapport compatible avec celui (3,3) qui découle des solubilités relatives de l'oxygène

dans l'eau et dans la perfluorotributylamine ([2], [6]). Les expériences se poursuivent afin d'obtenir des valeurs plus précises mais il est d'ores et déjà certain que les méthodes électrochimiques rendent compte du comportement *global* de l'émulsion vis-à-vis des solutés et non uniquement des propriétés en phase aqueuse (la seule conductrice).

Nous poursuivons donc, en vue d'applications cliniques, l'analyse des réactions dans les « sangs artificiels ».

(*) Remise le 19 février 1979.

[1] S. N. Swisher, *U. S. Nat. Res. Council.*, octobre 1970.
[2] J. Riess, *Actes du XXIVe Congrès français d'anesthésie-réanimation*, 1975, p. 391.
[3] P. Labrude, C. Vigneron, J. F. Stoltz, J. Soleil et F. Streiff, *Sc. Pharm. Biol. Lor.*, 2, 1974, p. 77.
[4] J. Riess, *Le Courrier du C.N.R.S.*, 18, 1975, p. 13.
[5] J. Riess et M. Le Blanc, *Angew. Chem.*, 17, 1978, p. 621.
[6] *The Green Cross Corporation, Technical Information*, sér. n° 3, 4 septembre 1976, Fluosol-43.
[7] R. E. Benesch et R. Benesch, *Science*, 118, 1953, p. 447.

Équipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 474,
Laboratoire de Chimie analytique 3, *Université Claude-Bernard, Lyon-I*,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension de la méthode de Mannich et Mohs à la synthèse de nouvelles bispidones. Étude structurale par spectrométrie infrarouge et de RMN.* Note (*) de

Raymond Caujolle et **Armand Lattes**, présentée par Henri Normant.

Par condensation entre amines primaires, aldéhydes aromatiques et diesters de pentanone-3 dioïque, de nouvelles pipéridones ont été obtenues. La cyclisation ultérieure de ces composés conduit à de nouvelles bispidones. Les structures et les propriétés physicochimiques de ces produits sont rapportées.

By reactions between primary amines, aromatic aldehydes and dimethyl or diethyl-1,3 acetone dicarboxylate, new piperidones have been synthesized; in a second step, condensations of these compounds with primary amines and formaldehyde give new bispidones. Structures and physicochemical properties are described.

Mannich et Mohs ont synthétisé dès 1930 [1] trois esters de diphényl-2.6 pipéridone-4 dicarboxylique-3.5, substitués sur l'atome d'azote par un groupement méthyle, allyle ou hydroxyéthyle, d'après la méthode proposée par Petrenko-Kritschenko [2] :

$$R'OCO-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOR' + 2\,ArCHO + RNH_2 \longrightarrow \text{(N-R, 2,6-Ar, 3,5-COOR', pipéridone-4)} + 2\,H_2O \quad (I)$$

Ces auteurs ont montré que ces molécules pouvaient réagir ultérieurement avec l'allylamine ou la méthylamine en présence de formaldéhyde pour conduire à des systèmes bicycliques comportant deux noyaux pipéridiniques fusionnés, pour lesquels l'appellation de « bispidine » a été proposée.

$$\text{(pipéridone I)} + 2\,CH_2O + R''NH_2 \longrightarrow \text{(R''-N, C=O, N-R, 2 Ar, 2 COOR')} + 2\,H_2O \quad (II)$$

La synthèse de telles bispidines revêt de multiples intérêts :

— elle peut constituer une voie d'accès particulièrement rapide à des dérivés polyfonctionnels;

— les molécules ainsi synthétisées sont des homologues « ouverts » de diazaadamantanes, pouvant donner lieu à des réactions de chélation de certains ions métalliques [3];

— plusieurs bispidines ou diazaadamantanes ont fait l'objet de recherches pharmacodynamiques mettant en évidence des propriétés intéressantes ([4] à [7]);

— d'autres travaux découlent des analogies structurales existant entre le noyau bispidine et certains alcaloïdes tels que la Spartéine ([8], [9]).

Malgré ces potentialités, il est curieux de constater que la méthode de Mannich et Mohs n'ait pas été davantage développée.

C'est la raison pour laquelle nous avons voulu explorer les possibilités de ces synthèses en préparant successivement ces systèmes mono et bicycliques. L'obtention de ces composés devait de plus nous permettre d'en faire l'étude structurale, en particulier stéréochimique.

TABLEAU I

Principales caractéristiques physicochimiques des pipéridones synthétisées

N°	Ar	R	Rdt (%)	F (°C)	IR (cm^{-1}) ν CO ester / ν CO cétone	RMN à 60 MHz (Hz) J (H_a, H_b) / $\delta H_a - \delta H_b$
1	C_6H_5	$CH_2-CH=CH_2$	60	160-161	1 725 / 1 705	11 / 31
2	C_6H_5	$CH_2-C(CH_3)=CH_2$	45	135-140	1 745 / 1 705	11 / 31
3	C_6H_5	$CH_2-CH(CH_3)=CH_2$	49	126-127	1 750 / 1 720	11 / 29,5
4	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	66	140-143	1 735 / 1 715	11 / 31
5	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	37	125-127	1 750 / 1 720	11 / 28
6	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	29	168-172	1 735 / 1 715	10 / 31,5
7	C_6H_5	$CH_2-CH_2-C_6H_5$	57	156-158	1 760 / 1 720	11 / 33
8	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-CH_2-C_6H_5$	66	147-150	1 750 / 1 720	10 / 31
9	$C_6H_4-p-OCH_3$	$CH_2-C_6H_5$	64	117-118	1 740 / 1 720	11 / 31
10	C_6H_5	CH_2-CH_2OH	19	125-127	1 745 / 1 720	11 / 31
11	C_6H_5	$CH_2-CH_2-OCH_3$	26	135-137	1 750 / 1 720	11 / 32

$R' = CH_3$ pour les composés : 1, 2, 4, 6, 7, 8, 11.
$R' = C_2H_5$ pour les composés : 3, 5, 9, 10.

Les diesters de pipéridone sont obtenus aisément en procédant au simple mélange des réactifs de l'équation (I) en suivant le mode opératoire décrit [1]. Le tableau I montre les résultats de ces préparations.

Du point de vue stéréochimique, les études infrarouges et RMN montrent que l'on obtient dans tous les cas les configurations les plus stables où les protons H_a et H_b sont axiaux. Il

TABLEAU II

Principales caractéristiques physicochimiques des bispidones synthétisées

N°	Ar	R	R″	Rdt (%)	F (°C)	IR (KBr) (cm^{-1}) ν CO ester / ν CO cétone	RMN à 60 MHz (ppm) δH_c / $\Delta(\delta H_a - \delta H_b)$
12...	C_6H_5	$CH_2-CH=CH_2$	CH_3	31	115-117	1 745 / 1 710	4,97 / 0,58
13...	C_6H_5	$CH_2-CH=CH_2$	$C_2H_4-OCH_3$	35	175-180	1 735 / 1 720	5,02 / 0,58
14...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	CH_3	41	137-140	1 735 / 1 710	5,00 / 0,56
15...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	70	209-210	1 735 / 1 720	4,95 / 0,46
16...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	67	228-230	1 738 / 1 720	4,95 / 0,51
17...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	C_2H_4-OH	42	175-176	1 735 / 1 725	4,97 / 0,64
18...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	$C_2H_4-OCH_3$	18	145-146	1 735 / 1 720	4,95 / 0,60
19...	C_6H_5	$CH_2-C_6H_5$	$CH(C_2H_5)-CH_3$	75	192-194	1 725 / 1 715	4,97 / 0,35
20...	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	$CH(C_2H_5)-CH_3$	45	166-167	1 735 / 1 725	4,97 / 0,38
21...	C_6H_5	$C_2H_4-C_6H_5$	CH_3	20	133-136	1 740 / 1 715	5,10 / 0,60
22...	C_6H_5	$C_2H_4-C_6H_5$	$CH(CH_3)_2$	64	165-176	1 735 / 1 720	5,05 / 0,48
23...	C_6H_5	$C_2H_4-C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	42	168-170	1 740 / 1 720	5,02 / 0,49
24...	C_6H_5	$C_2H_4-C_6H_5$	$CH(C_2H_5)-CH_3$	55	162-165	1 740 / 1 725	5,03 / 0,40
25...	$C_6H_4-p-CH_3$	$C_2H_4-C_6H_5$	$C(CH_3)_3$	42	157-159	1 745 / 1 720	4,95 / 0,51
26...	$C_6H_4-p-CH_3$	$C_2H_4-C_6H_5$	$CH(C_2H_5)-CH_3$	55	162-165	1 745 / 1 710	4,96 / 0,42
27...	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-C(CH_3)=CH_2$	CH_3	16	133-135	1 745 / 1 725	5,15 / 0,53
28...	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-C(CH_3)=CH_2$	$CH(CH_3)_2$	40	150-152	1 735 / 1 720	5,13 / 0,44
29...	$C_6H_4-p-CH_3$	$CH_2-C(CH_3)=CH_2$	$CH(CH_3)_2$	69	165-167	1 740 / 1 725	4,98 / 0,49
30...	$C_6H_4-p-OCH_3$	$CH_2-C(CH_3)=CH_2$	$C(CH_3)_3$	38	190-192	1 740 / 1 720	5,02 / 0,49
31...	C_6H_5	$C_2H_4-C_6H_5$	C_2H_4-OH	16	187-189	1 735 / 1 715	5,00 / 0,62
32...	C_6H_5	$CH_2-CH=CH_2$	$C_2H_4-OCH_3$	20	113-115	1 735 / 1 715	5,02 / 0,58

s'agit d'un contrôle thermodynamique qui est aidé par l'établissement d'un équilibre céto-énolique du type :

Cet équilibre est aisément mis en évidence par spectrométrie infrarouge et de RMN.

La forme cétonique pure a été isolée par dissolution du produit brut dans l'acétone à la température ambiante et évaporation lente du solvant. Par chauffage prolongé et recristallisation dans l'éthanol, le passage à la forme énolique est obtenu, ainsi d'ailleurs que dans l'éther éthylique.

Ces esters, par condensation avec diverses amines primaires en présence de formaldéhyde, nous ont permis de synthétiser une série de bispidones diversement substituées, dont les constantes sont rapportées dans le tableau II; les substituants ont été choisis en vue d'essais pharmacodynamiques ultérieurs.

Les structures de ces bispidones sont celles indiquées en haut du tableau II; il est à remarquer la valeur de $J_{H_a, H_b} = 12$ Hz, constante pour tous les composés préparés, et symptomatique sans doute de la rigidité du système. Par contre, les différences de déplacement chimique $\Delta(\delta_{H_{ax}} - \delta_{H_{eq}})$ varient entre 0,40 et $0,64.10^{-6}$, les écarts les plus forts étant observés pour $R'' = CH_3$ et $R'' = CH_2CH_2OH$.

Tous nos résultats confirment donc la généralité de la réaction de Mannich et Mohs et apportent de plus les preuves physicochimiques de leurs configurations; ces produits constituent maintenant une bonne base de départ pour des études de relation activité-structure effectuées en parallèle de celles d'hétéroadamantanes ou d'hétérohomoadamantanes obtenus par ailleurs [10].

(*) Remise le 15 janvier 1979.

[1] C. MANNICH et P. MOHS, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 608.
[2] P. PETRENKO-KRITSCHENKO et N. ZONEFF, *Ber.*, 39, 1906, p. 1358.
[3] H. STETTER et R. MERTEN, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 868.
[4] Z. Y. KYI et W. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1708.
[5] S. CHIAVARELLI, G. SETTING et H. MAGALHAES ALVES, *Gazz. Chim. Ital.*, 87, 1957, p. 108.
[6] R. LANDIVITTORY, G. SETTING, F. GATTA, N. SARTI et S. CHIAVARELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 97, 1967, p. 1294.
[7] Ger. Offen 2428792, ClC07DA61K, 2 janvier 1976, Appl. P. 24287921, 1976.
[8] E. SMISSMAN et P. C. RUENITZ, *J. Org. Chem.*, 41-9, 1976, p. 1593.
[9] P. C. RUENITZ et E. SMISSMAN, *J. Org. Chem.*, 42-6, 1977, p. 937.
[10] E. OLIVEROS-DESHERCES, M. RIVIÈRE, J. PARELLO et A. LATTES, *Synthesis*, 11, 1974, p. 812.

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, Laboratoire de Pharmacie chimique, Université Paul-Sabatier, 31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de phénylhalogénoacétates de méthyle et des halogénures d'acides correspondants sur le méthylamino-2 éthanol.* Note (*) de **Arlette Le Rouzic, Désiré Raphalen** et **Michel Kerfanto**, présentée par Henri Normant.

Le phénylbromoacétate de méthyle réagit en quantité stœchiométrique avec le méthylamino-2 éthanol dans l'éther comme dans le benzène, pour donner le bromhydrate d'aminoester et son composé de cyclisation la morpholone-2 correspondante. Dans l'éther, le phénylchloroacétate de méthyle conduit à l'aminolactone et à l'amide qui peut être synthétisé à partir du chlorure de phénylchloroacétyle.

The methyl phenylbromoacetate reacts stoichiometrically with 2-methylaminoethanol, in ether as well as in benzene, to give the hydrobromide of aminoester and its cyclisation compound, the corresponding 2-morpholone. In ether, the methyl phenylchloroacetate gives the aminolactone and the amide which can be obtained from the phenylchloroacetyl chloride.

L'action des esters α-halogénés sur des aminoalcools N-substitués a déjà été étudiée ([1], [2], [3]).

Kiprianov [4], puis Surrey [5] obtiennent uniquement des morpholones-2 par action du chloracétate d'éthyle sur des éthanolamines N-substituées.

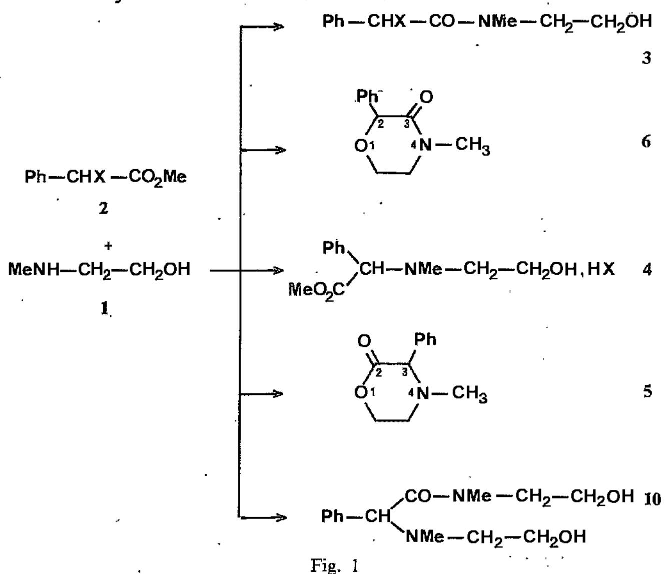


Fig. 1

Plus récemment, Porai-Koshits [6] obtient la méthyl-4 phényl-3 morpholone-2 **5** par action du phénylbromoacétate de méthyle sur le méthylamino-2 éthanol.

Gaillard [7] prépare cette aminolactone **5** par thermolyse du chlorure de diméthyl-4.4 phényl-3 morpholono-2 ammonium.

Nous nous sommes intéressés aux réactions des phénylhalogénoacétates (X = Cl, Br) et des halogénures d'acides α-halogénophénylacétiques sur le méthylamino-2 éthanol.

I. Phénylhalogénoacétates de méthyle. — Suivant que l'attaque se fera sur le carbonyle ou sur le carbone porteur de l'halogène, on peut supposer que l'on obtiendra soit un amide **3**, soit un sel d'aminoester **4**, soit les deux à la fois, qu'une éventuelle hétérocyclisation transformera respectivement en morpholone-3 **6** et morpholone-2 **5**. Une attaque par deux molécules conduirait à l'amide **10** (*fig.* 1).

Nous avons mis en présence une mole d'ester **2** avec une mole (expériences A) et avec deux moles (expériences B) d'aminoalcool **1**. Chaque essai a été réalisé, d'une part à température ambiante dans l'éther anhydre, d'autre part à reflux du benzène, pendant 3 h. Nous avons obtenu des résultats différents selon la nature de l'halogène, la température et la proportion des réactifs.

(A) *Dans le cas où* X = Br (fig. 2). — Quelles que soient les conditions (température, proportion de réactifs **1** et **2**) nous ne décelons pas la présence de phényl-bromoacétamide **3** *a* qui peut cependant être synthétisé à partir du bromure d'acide correspondant.

Fig. 2

Quelle que soit la température et pour une même proportion de réactifs nous obtenons les mêmes produits **4** *a* et **5**.

Dans les conditions d'expérience A nous obtenons un mélange de bromhydrate d'ester **4** *a* et de morpholone **5**. L'élévation de la température entraîne une diminution de la quantité du sel **4** *a* et corrélativement une augmentation de la quantité d'aminolactone. Le bromhydrate d'ester **4** *a* remis en réaction en quantité équimoléculaire avec le méthylamino-2 éthanol, dans l'éther comme dans le benzène, se cyclise effectivement en morpholone **5**.

Dans les conditions d'expériences B nous préparons uniquement la morpholone **5**.

(B) *Dans le cas où* X = Cl (fig. 3). — Quelle que soit la proportion de réactifs **1** et **2** et pour une même température nous obtenons les mêmes produits de réaction **3** *b* et **5**.

Fig. 3

A température ambiante dans l'éther, nous obtenons un mélange de phénylacétamide **3** *b* et de morpholone **5** en quantités sensiblement égales.

Le composé **3** *b* chauffé à reflux du benzène, seul ou en présence de triéthylamine, ne se cyclise pas en lactame **6** *b*.

A température de reflux du benzène, nous n'obtenons que la morpholone **5**.

Aux deux températures l'augmentation de la quantité d'aminoalcool favorise la formation de la lactone **5**, cependant nous n'avons jamais isolé le chlorhydrate d'aminoester intermédiaire **4** *b*.

Le tableau I rassemble les rendements des préparations ainsi que les données physiques relatives aux composés **4** *a*, **5** et **3** *b*.

TABLEAU I

Produits de condensation	Pour-cent Éther A	Éther B	Benzène A	Benzène B (**)	ν (cm⁻¹) C=O ou C(=O)O	δ CH (10⁻⁶)	F (°C)
4 *a*	23	–	12	–	1 740	5,64	182
5 Br (*)	23	80	35	95	1 740	3,80 [8]	58 [7]
5 Cl (*)	17	38	32	75			
3 *b*	21	20	–	–	1 640	5,66	66

(*) Phénylhalogénoacétate mis en réaction.
(**) (A), expérience A; (B), expérience B.

L'ensemble de nos résultats nous amène à constater que :

— la réaction de l'aminoalcool sur le phénylbromoacétate se fait seulement sur le carbone portant l'halogène alors que dans le cas du dérivé chloré correspondant l'attaque sur l'halogène est sensiblement égale à l'attaque sur l'ester;

— l'attaque sur le carbone porteur de l'halogène (Cl ou Br) croît avec l'augmentation de la quantité d'aminoalcool d'une part et de la température de réaction d'autre part;

— l'aminolyse de l'ester semble indépendante de l'accroissement de la quantité d'aminoalcool, mais elle diminue avec l'augmentation de la température de réaction.

II. HALOGÉNURES D'ACIDES α-HALOGÉNOPHÉNYLACÉTIQUES. — Les expériences ont été réalisées dans l'éther anhydre à température ambiante pendant 3 h.

MeNH–CH_2–CH_2OH **1** + Ph–CHX–CO–X **8** → Ph–CHX–CO–NMe–CH_2–CH_2OH **3**

→ Ph–CHX–CO–O / Ph–CHX–CO–N(Me) (cycle) **9**

Fig. 4

L'action du bromure de phénylbromoacétyle **8** *a* ou du chlorure de phénylchloroacétyle **8** *b* sur le méthylamino-2 éthanol donne des phénylhalogénoacétamides **3** et des

phénylhalogénoacétates de [(N-méthyl N-phénylhalogénoacétyl)-amino]-2 éthyle **9** (*fig.* 4). Surrey [6] obtient ces deux types de produits **3** et **9** par action de N-benzyléthanolamines sur le chlorure de chloracétyle en présence de soude diluée.

Pour une même proportion de réactifs **1** et **8**, la quantité de composé **9** obtenue est plus importante lorsque X = Br.

Quel que soit l'halogène, l'augmentation de la quantité d'aminoalcool par rapport à la quantité de chlorure d'acide favorise la formation de l'acétamide **3** qui peut devenir l'unique produit de réaction.

Le tableau II rassemble les rendements des préparations ainsi que les données physiques relatives aux composés **3** et **9**.

TABLEAU II

Produits de condensation	Rdt (%) en fonction de N (*) 1	2	3	5	ν (cm^{-1}) C = O ou O–C–O		δ CH (10^{-6})		F (°C)
3 *a*............	–	20	55	94	1 640		4,48	4,78	89
9 *a*............	–	75	36	–	1 650	1 740	5,50	5,85	Huile
3 *b*............	13	95	–	–	1 640		5,6	6	66
9 *b*............	78	–	–	–	1 650	1 740	5,47	5,80	Huile

(*) Nombre de fois, 0,033 mole de 1 en réaction avec 0,033 mole de composé 8.
a, X = Br; *b*, X = Cl.

A la suite de ces divers résultats, plus particulièrement de ceux obtenus dans la partie I, nous avons entrepris l'étude des mécanismes réactionnels dans les réactions impliquées, en tenant compte, d'une part, du rôle de la nature de l'halogène et, d'autre part, du rôle du solvant.

(*) Remise le 22 janvier 1979.

[1] A. I. KIPRIANOV, A. P. TISEL'SKII et I. K. USHENKO, *Khim. Refert. Zhur.*, 2, 1939, p. p. 54; *Chem. Abstr.*, 34, 1940, p. 1023.
[2] S. MOSHER, M. FRANKEL et M. GREGORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1935, p. 5326.
[3] M. E. FOURNEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1908, p. 1145.
[4] A. I. KIPRIANOV, *Ukrainskii Khem. Zhur*, 4, n° 23, 1929, p. 1; *Chem. Abstr.*, 24, 1930, p. 1084.
[5] A. R. SURREY, S. O. WINTHROP, M. K. RUKWID et B. F. TULLAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 633.
[6] B. A. PORAI-KOSHITS, L. M. KRYUKOVA et I. Ya. KVITO, *Zhur. Obshchei Khim*, 35, 1965, p. 1098; *Chem. Abstr.*, 63, 1965, p. 9937 h.
[7] R. GAILLARD, J. GALSOMIAS et P. VIELES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2422.
[8] R. GAILLARD, J. GALSOMIAS et P. VIELES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 294.

Service de Recherches de l'École nationale supérieure de Chimie de Rennes,
avenue du Général-Leclerc, 35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la ninhydrine avec les phénols parabubstitués. Obtention de diaryl-2.3 benzo (b) furannes.* Note (*) de **Jean-Claude Roussey** et **Bernard Laude,** présentée par Henri Normant.

La condensation d'une molécule de ninhydrine avec deux molécules d'un phénol parasubstitué conduit à un dérivé de la lactone de l'(hydroxy-2 phényl)-3 (carboxy-2 phényl)-2 benzo (b) furanne. Ce résultat est interprété en faisant appel à un mécanisme d'élimination acido-catalysé.

The condensation of one molecule of ninhydrin with two molecules of a p-substituted phenol leads to a lactone derivative of 3-(2-hydroxy phenyl) 2-(2-carboxy phenyl) benzo (b) furan. This result is interpreted by an acid catalysed elimination reaction.

La ninhydrine ou hydrate de l'indanetrione est surtout connue comme réactif des acides aminés.

L'étude de sa réactivité avec les phénols n'a fait l'objet que d'une seule publication par J. P. Poupelin [1]. Ce dernier a isolé les produits issus de la condensation d'une molécule de ninhydrine et d'une molécule de phénol. Afin d'empêcher la compétition des condensations en *ortho-* et *para-* avec la ninhydrine, nous nous sommes intéressés à la réaction faisant intervenir deux molécules d'un phénol paraalkylé pour une molécule de ninhydrine.

La ninhydrine réagit avec un excès de phénol parasubstitué au sein d'une solution de chlorure de zinc anhydre dans l'acide acétique à 80°C en donnant un produit incolore dont l'analyse quantitative élémentaire indique qu'il se forme par réaction de deux molécules de phénol avec une molécule de ninhydrine et départ de trois molécules d'eau. Le rendement de la réaction est pratiquement quantitatif.

Le présent travail a permis de faire un choix parmi les diverses structures possibles et d'attribuer aux produits de condensation obtenus la formule de dérivés de la lactone de l'(hydroxy-2 phényl)-3 (carboxy-2 phényl)-2 benzofuranne (A).

A

B

C

La potasse alcoolique saponifie aisément les produits (A) et permet ainsi d'obtenir avec un rendement sensiblement quantitatif les hydroxy-acides correspondants (B).

Ces acides traités par la quinoléine à l'ébullition en présence de poudre de cuivre se décarboxylent pour donner les produits (C).

D'une part les données spectroscopiques (infrarouge et RMN protonique) des différentes substances sont en bon accord avec les structures proposées, mais de plus, nous avons identifié le produit (C) préparé à partir du diméthyl-3.4 phénol par comparaison avec le même composé déjà isolé par C. Perrot et E. Cerutti [2]. La structure des composés de type (C) étant ainsi bien établie, il est clair que le phényle en position 2 du cycle benzofurannique provient de la ninhydrine et que par conséquent le groupement carboxylique du composé de type (B) se trouve en position *ortho* sur ce même phényle.

Par ailleurs, les composés (B) chauffés jusqu'à fusion ou traités à température ordinaire par le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans le chloroforme redonnent par lactonisation les produits (A) de façon quantitative.

Dans la réaction de condensation initiale, on peut penser qu'il se forme intermédiairement une diaryl-2.2 indanedione-1.3 (F). Dans les cas que nous avons étudiés, nous n'avons pas pu isoler d'indanediones de type F alors que d'autres auteurs les obtiennent en mettant en œuvre des éthers phénoliques à la place des phénols [3].

Nous avons d'ailleurs synthétisé un produit « mixte » (E) en faisant réagir le produit de condensation molécule à molécule (D) avec une molécule de diméthyl-3.4 anisole selon le schéma :

D E

Ceci indique que l'obtention des composés de type (A) implique la présence d'un groupement hydroxyle situé en *ortho* sur chacun des deux aryles de la diaryl-2.2 indanedione-1.3 intermédiaire (F).

Cette observation permet de proposer l'essai d'interprétation qui suit :

F

Les deux groupements hydroxyle de la diaryl-2.2 indanedione-1.3 (F) initiale peuvent conduire à une forme bishémicétalique (G). Dans le milieu réactionnel ($ZnCl_2$, CH_3COOH) riche en acide de Lewis, la forme (G) peut donner le composé (A) par perte d'une molécule d'eau au cours d'une réaction concertée.

Nous avons appliqué cette étude à trois phénols parasubstitués et nos résultats sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

	A		B		C	
Phénol mis en œuvre	F (°C)	Rdt (%)	F (°C)	Rdt (%)	F (°C)	Rdt (%)
p-crésol ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$)	224	70	249	85	106	70
Diméthyl-2.4 phénol ($R_2 = H$, $R_1 = R_3 = CH_3$)	253	80	240	85	112	70
Diméthyl-3.4 phénol ($R_1 = H$, $R_2 = R_3 = CH_3$)	294	90	215	90	150	75

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 19 février 1979.

[1] J. P. Poupelin, Brevet n° 7602461, déposé le 29 janvier 1976, France.
[2] C. Perrot et E. Cerutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2591-2595.
[3] H. de Rogier, Nguyen Dinh An et A. Martinet, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 43.

Faculté des Sciences et des Techniques,
Laboratoire de Chimie organique, 1er cycle,
La Bouloie, route de Gray, 25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des conditions d'accès aux 4 H-dihydro-2.3 oxazines-1.4 ones-2.* Note (*) de **Michel Benet** et **Rémi Longeray,** présentée par Marc Julia.

La synthèse d'un hétérocycle nouveau possédant simultanément une structure d'énamine cyclique et de δ-lactone d'énol, la diphényl-4.5 dihydro-2.3 oxazine-1.4 one-2 est effectuée par cyclodéshydratation de l'ester de phénacyle de la N-phénylglycine, suivant une réaction analogue à la formation d'une énamine cyclique. Par contre, la cyclodéshydratation des α-aminoacides N-(oxo-2 substitués) par analogie avec celle des acides δ-cétoniques à chaîne hydrocarbonée n'a pas pu être réalisée.

A new heterocycle having the structure of a cyclic enamine and of a δ-enol lactone, the 4,5-diphenyl 2,3-dihydro 1,4-oxazine 2-one, was synthesized by intramolecular cyclisation of N-phenylglycine phenacyl ester. On the other hand the deshydration of N-(oxo-2 substituted) α-aminoacids did not prove possible.

Nous intéressant à la chimie des δ-lactones d'énol, nous avons envisagé la synthèse de molécules conservant cette structure mais possédant un atome d'azote en position 4. L'hétérocycle ainsi formé correspond à une 4H-dihydro-2.3 oxazine-1.4 one-2 **1**, structure non encore décrite à notre connaissance. L'intérêt chimique (ou biologique potentiel) de ce type de molécule pourrait être lié à sa structure particulière d'ester cyclique d'α-aminoacide possédant une double liaison présentant simultanément un caractère énol et énamine.

La chimie des oxazines-1.4 a été peu étudiée à l'exception des dérivés tétrahydrogénés (morpholines). Parmi les dérivés oxo-2 dihydrogénés possibles, seuls des composés du type dihydro-5.6 ont été synthétisés ([1] et [2]). En effet, de même que les 4H-dihydro-2.3 oxazines-1.4 ones-2 **1** qui font l'objet du présent travail, les 6H-dihydro-2.3 oxazines-1.4 ones-2 ne semblent pas avoir été décrites. Aucune méthode de synthèse de structure approchée nous paraissant extrapolable, nous avons envisagé *a priori* deux types de cyclisation pouvant conduire aux dihydrooxazinones du type **1** :

— une cyclodéshydratation du type de celles utilisées pour atteindre les δ-lactones d'énol en extrapolant aux α-aminoacides N-(oxo-2 substitués) la cyclisation des acides δ-cétoniques;

— une cyclodéshydratation d'un ester d'α-aminoacide avec un alcool β-carbonylé par un processus analogue à la formation d'une énamine cyclique.

$- H_2O$

1

I. Cyclodéshydratation des α-aminoacides N-(oxo-2 substitués). — Les α-aminoacides N-(oxo-2 substitués) sont peu connus. Une voie de synthèse intéressante décrite par Lipton et Dutky [3] nous a permis de synthétiser l'ester éthylique de la N-phénacylglycine par condensation du bromure de phénacyle sur le glycinate d'éthyle. L'ester peut être hydrolysé en acide stable sous forme de chlorhydrate. Les méthodes de cyclodéshydratation connues, permettant de passer des acides δ-cétoniques à chaînes hydrocarbonées aux δ-lactones d'énol, sont demeurées infructueuses, que ce soit à partir du chlorhydrate de N-phénacylglycine, de l'acide libre **2** [obtenu par échange d'ions sur résine Amberlite CG4 (OH) B] ou de l'ester éthylique. Nous avons utilisé comme agents de déshydratation l'anhydride acétique pur ou en présence de catalyseurs (acides perchlorique, para-toluène-sulfonique, sulfurique, acétate de sodium), l'acétate d'isopropényle, l'acide sulfurique concentré, la chaleur.

A température ambiante, dans l'anhydride acétique, il se forme respectivement les dérivés N-acétylés **3** et **4** (**3** est obtenu en 2 h 30 mn dans un mélange anhydride acétique-pyridine 1-4 avec 94 % de rendement alors que **4** est obtenu quantitativement en 20 mn dans l'anhydride acétique pur). En élevant la température la formation des dérivés acétylés est plus rapide mais elle s'accompagne de nombreuses réactions de dégradation. Enfin, nous avons essayé de cycliser l'ester éthylique de la N-phénacylglycine **1** en présence d'éthylate de sodium dans l'espoir d'observer la lactonisation *via* un ion énolate. Bien que l'ester ait totalement disparu nous n'avons pas obtenu la dihydrooxazinone espérée.

$$C_6H_5-CO-CH_2-N(R)-CH_2-COOR'$$

2 $R = R' = H$; **3** $R = CH_3CO$, $R' = H$; **4** $R = CH_3CO-$, $R' = CH_2CH_3$.

II. CYCLODÉSHYDRATATION DES ESTERS D'α-AMINOACIDES N-MONOSUBSTITUÉS ET D'ALCOOLS β-CÉTONIQUES. — L'obtention d'énamines cycliques par déshydratation intramoléculaire d'amines secondaires δ-cétoniques à chaînes hydrocarbonées est connue [4]. Il existe différentes voies d'accès à des esters d'α-amino acides et d'alcools β-carbonylés ([5] et [6]). Nous avons préparé les esters d'acétonyle **5** et de phénacyle **6** de l'acide hippurique suivant Losse [7] et Schwyzer [8], l'ester de phénacyle **7** et d'acétonyle **8** de la N-phénylglycine.

Les esters **5** et **6** possédant en réalité une structure d'amide et non d'amines secondaires, n'ont conduit à aucune réaction de cyclodéshydratation dans les conditions habituelles d'obtention des énamines. L'utilisation de l'acétate d'isopropényle pour cyclodéshydrater l'ester **5** conduit au composé d'acétylation **9** :

$$R-CO-CH_2-O-CO-CH_2-N(R')-CO-C_6H_5$$

5 $R = CH_3$, $R' = H$; **6** $R = C_6H_5$, $R' = H$; **9** $R = CH_3$, $R' = COCH_3$.

$$R-CO-CH_2-O-CO-CH_2-NH-C_6H_5$$

7 $R = CH_3$; **8** $R = C_6H_5$.

[Structure: dihydro-oxazinone ring, N substituted by C_6H_5, adjacent carbon bearing C_6H_5]

10

Par chauffage à reflux d'une solution benzénique d'ester de phénacyle de la N-phénylglycine **8** en présence d'acide paratoluène sulfonique, nous avons obtenu sélectivement la dihydro-2.3 diphényl-4.5 oxazine-1.4 one-2 **10** recherchée (rendement 80 à 90 %). Dans le cas de l'ester d'acétonyle **7** la réaction est beaucoup plus rapide et surtout beaucoup moins sélective et il ne nous a pas été possible d'obtenir un échantillon totalement purifié de la méthyl-5 phényl-4 dihydro-2.3 oxazine-1.4 one-2 formée. En outre, les traitements de purification nous ont montré que ce composé est très sensible à l'hydrolyse et reconduit facilement à l'ester **7** de départ.

Des essais préliminaires de réactivité tentés sur la diphényl-4.5 oxazinone **10** ont montré une sensibilité à l'hydrolyse plus grande que celle des lactones d'énol, mais nous n'avons observé ni une réduction par l'acide formique [9], ni une action du chlorure d'acétyle qui

dans notre cas aurait dû conduire à une acétylation en position 6, qui sont des réactions caractéristiques des énamines. Nous avons, par contre, pu réaliser une hydrogénation sélective en la morpholone-2 correspondante, dont la structure est déterminée sans ambiguïté par les méthodes spectrales usuelles.

Une étude en RMN du ^{13}C (25,2 MHz, $CDCl_3$) effectuée sur l'ester **8** et la diphényl-4.5 oxazinone-2 **10** permet une confirmation des structures proposées. Si l'identification des divers atomes de carbone est relativement aisée pour l'ester **8**, nous ne mentionnerons que la nature de ceux-ci pour l'hétérocycle **10** : $\delta.10^{-6} = 163{,}9$ pour le CO en 2; $\delta = 144{,}2$, 131,6, 128,4 pour les trois autres C quaternaires; $\delta = 128{,}8$, 128,4, 128,1, 126,4, 120,5 représentant les C tertiaires $-CH=$; enfin $\delta = 52$ pour le CH_2 en 3. Une attribution plus précise des différents pics nécessitera pour **10** une étude approfondie.

Attribution RMN ^{13}C pour l'ester de phénacyle **8** :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-NH-C_6H_5$$

133.8; 66.4; 170.7; 146.7; 197.7; 45.6

δ (C aromatiques) : 133,8, 129,1, 128.7, 127,6, 118,2, 112,9.

CONCLUSIONS. — Les résultats précédents permettent d'envisager l'obtention de dihydro-2.3 oxazines-1.4 ones-2 par cyclodéshydratation d'esters d'α-aminoacides N-arylés et d'alcools β-cétoniques. La fragilité de ce nouveau type d'hétérocycle semble plus grande dans le cas de dérivés N-alkylés.

Diphényl-4.5 *dihydro*-2.3 *oxazine*-1.4 *one*-2. — Analyse : $C_{16}H_{13}NO_2$ (C, H, N); F 112° (benzène); CCM : silice, benzène-acétate d'éthyle 5-1, $R_f = 0{,}64$; masse : $m/e = M^+ 251$ (78 %), 222 (47 %), 193 (39 %), 179 (100 %); RMN (60 MHz, TMS, $CDCl_3$) : $\delta = 7{,}4$-6,7 (massif, 10 H aromatiques, H en 6); $\delta = 4{,}38$ (s, 2H en 3); infrarouge : (KBr, $\nu\ cm^{-1}$) $\nu\ C=O$ 1 760, $\nu\ C=C$ (faible) 1 645, $\delta\ C-H$ (C = CH) 810.

Diphényl-4.5 *morpholone*-2. — Analyse : $C_{16}H_{15}NO_2$ (C, H, N); F 134° (éthanol), CCM : silice, benzène acétate d'éthyle 5-1, $R_f = 0{,}52$; masse : $m/e = M^+ 253$, 195, 194, 181, 180, 176; RMN : (60 MHz, TMS, $CDCl_3$); $\delta = 7{,}5$-6,5 (massif, 10 H aromatiques); $\delta = 4{,}91$-4,7 (massif, H en 5); $\delta = 4{,}65$-4,43 (massif, 2 H en 4); $\delta = 4{,}33$ (s, 2 H en 3); infrarouge (KBr, $\nu\ cm^{-1}$) : $\nu\ C=O$ 1 740; bandes intenses : 1 310, 1 195, 1 080. On observe par rapport à l'oxazinone le déplacement du C = O (δ lactone saturée 1 740) et la disparition des bandes dues à la double liaison : 1 645, 810.

(*) Remise le 12 février 1979.

[1] Brevet : F.P. 1 197 698 du 11 décembre 1957, Bayer.
[2] E. BIEKERT, D. HOFFMANN et F. MEYER, *Chem. Ber.*, 1961, p. 1664, 1676, 1851, 2778 et 2785.
[3] S. H. LIPTON et R. G. DUTKY, *Chem. and Ind.*, 1972, p. 33.
[4] G. COOK, *Enamines*, Dekker, New-York, 1969, p. 254.
[5] G. STELAKATOS, A. PAGANON et L. ZERVAS, *J. chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1191.
[6] R. OLSEN, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1912.
[7] G. LOSSE et G. BERNDSEN, *Annalen*, 715, 1968, p. 204.
[8] R. SCHWYZER, B. ISELIN et M. FLEURER, *Helv. Chim. Acta.*, 38, 1955, p. 69.
[9] P. L. DE BENNEVILLE et J. H. MACARTNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3073.

43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le Système ternaire* H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$. *Isotherme* 45°C. Note (*) de **Richard Tenu, Mohammed Ali Sadeghi** et **Jean-Jacques Counioux**, présentée par Paul Laffitte.

L'isotherme 45°C du système H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$ a été déterminée en totalité par conductimétrie. A cette température, quatre phases solides se manifestent : $BaCl_2$, 2 H_2O, $BaCl_2$, H_2O, 2 $BaCl_2$, H_2O et $CaCl_2$, 4 H_2O (α).

The 45°C isothermal section of ternary system H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$ has been investigated by a conductimetric method.

Four solid phases are observed: $BaCl_2.2\,H_2O$, $BaCl_2.H_2O$, 2 $BaCl_2.H_2O$ and $CaCl_2.4\,H_2O$ (α).

The compositions of the isothermal invariant points of the diagram, expressed in moles per cent of anhydrous salts mixture, are:

— *liquid* + $BaCl_2.2\,H_2O$ + $BaCl_2.H_2O$: $CaCl_2$ = 25,6; H_2O = 2 670;

— *liquid* + $BaCl_2.H_2O$ + 2 $BaCl_2.H_2O$: $CaCl_2$ = 65,0; H_2O = 2 440;

— *liquid* + 2 $BaCl_2.H_2O$ + $CaCl_2.4\,H_2O$ (α): $CaCl_2$ = 99,7; H_2O = 510.

L'étude du système quaternaire H_2O-$CaCl_2$-$SrCl_2$-$BaCl_2$ a été entreprise dans le but de déterminer les conditions optimales de préparation industrielle du chlorure de baryum [1]. Ce travail nous a conduits à établir préalablement une isotherme du ternaire H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$ afin de compléter les résultats très fragmentaires obtenus par Rashkovskaya et coll. à 25 et 75°C ([2], [3]).

Plusieurs hydrates sont susceptibles de se manifester dans le système étudié et, en particulier, $BaCl_2$, 2 H_2O, $BaCl_2$, H_2O et 2 $BaCl_2$, H_2O dont les compositions massiques (respectivement 85,25, 92,04 et 95,85) sont très voisines. Dans ce cas, les méthodes classiques d'étude des équilibres solide-liquide (méthode des ensembles [4] et méthode des restes [5]) sont mal adaptées; en effet, les droites solution-ensemble ou solution-reste ne sont pas définies avec une précision suffisante pour distinguer les différentes phases solides. Nous avons donc adopté, pour effectuer l'étude expérimentale, une méthode « synthétique » [6], ne nécessitant aucun dosage, dont le principe général consiste à suivre l'évolution d'une propriété du système lorsqu'une des variables d'état (température, pression ou composition) est modifiée.

Dans le cas présent, la conductivité électrique des solutions est mesurée en fonction de la teneur en eau. De petites quantités d'eau sont ajoutées successivement à un mélange initial, de composition connue et saturé en sels. La courbe représentant la résistivité de la solution en équilibre en fonction du volume d'eau introduit présente une brisure à chaque changement de phases et l'analyse d'une série de mélanges permet ainsi de tracer complètement le diagramme des équilibres solide-liquide.

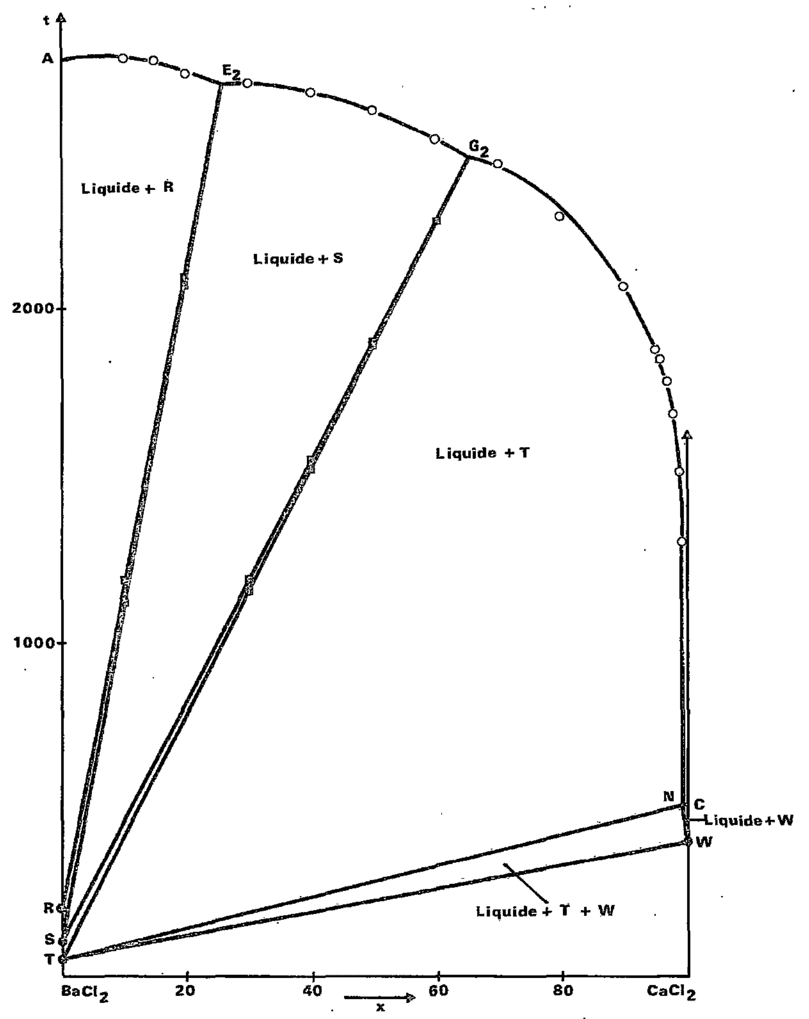
L'appareillage et le mode opératoire ont été décrits dans une publication antérieure [7].

Les mélanges sont préparés à partir d'eau bidistillée, de $BaCl_2$, 2 H_2O et $CaCl_2$, 2 H_2O « Prolabo R.P. » ou « Merck pour analyses ».

L'isotherme 45°C du ternaire H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$, établie en totalité, est représentée dans la figure et les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau. Les concentrations sont exprimées dans le système de coordonnées de Jänecke [8], où l'abscisse x et l'ordonnée t sont respectivement les nombres de moles de chlorure de calcium et d'eau pour 100 moles de mélange salin anhydre. La température est définie à $\pm$ 0,05°C et l'erreur sur la composition des solutions est estimée à 0,5 pour-cent pour les sels et 1 pour-cent pour l'eau.

Le mode de représentation choisi permet de mieux traduire l'évolution d'un mélange au cours d'une mesure et rend plus facile une exploitation ultérieure du quaternaire. Ainsi, au cours d'une évaporation ou d'une dilution isotherme, le point représentatif d'un mélange

se déplace sur une verticale parallèle à l'axe des compositions en eau. Selon la teneur en eau initiale, une ou deux espèces chimiques peuvent être observées en équilibre avec la solution. Le tableau présente, pour six mélanges particuliers, les phases solides rencontrées successivement dans l'hypothèse d'une évaporation.



Système ternaire H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$: isotherme 45°C. ○, solubilité; ▣, autres changements de phases; R, $BaCl_2.2\,H_2O$; S, $BaCl_2.H_2O$; T, $2\,BaCl_2.H_2O$; W, $CaCl_2.4\,H_2O$ (α); *x*, nombre de moles de $CaCl_2$ pour 100 moles de mélange salin anhydre; *t*, nombre de moles d'eau pour 100 moles de mélange salin anhydre.

En définitive, quatre espèces chimiques apparaissent : $BaCl_2$, $2\,H_2O$, $BaCl_2$, H_2O, $2\,BaCl_2$, H_2O et $CaCl_2$, $4\,H_2O$ (α). Les domaines de cristallisation des hydrates du chlorure de baryum sont importants alors que celui du chlorure de calcium est très réduit.

Ces résultats montrent que la méthode utilisée est bien adaptée à l'étude présente. Les brisures observées sur les courbes conductivité-volume d'eau ont permis, en effet, de tracer le liquidus, de déterminer les coordonnées des points invariants isothermes-isobares E_2 et G_2 et d'identifier les différents hydrates du chlorure de baryum. Seul l'invariant N, relatif à l'équilibre :

$$\text{liquide} \rightleftarrows 2\,BaCl_2,\ H_2O + CaCl_2,\ 4\,H_2O\ (\alpha),$$

n'a pu être défini avec précision en raison de la viscosité des solutions dans ce domaine.

TABLEAU

Système ternaire H_2O-$CaCl_2$-$BaCl_2$: *isotherme* 45°C
(les compositions sont exprimées en moles pour 100 moles de sels anhydres).

Composition en $CaCl_2$ x	Teneur en eau t : Solubilité	Teneur en eau t : Autres changements de phases		Phases solides en équilibre
0	2 747	–	–	$BaCl_2.2\,H_2O$.
10,11	2 753	1 189	1 128	$BaCl_2.2\,H_2O/BaCl_2.2\,H_2O+BaCl_2.H_2O/BaCl_2.H_2O$.
15,00	2 748	–	–	$BaCl_2.2\,H_2O$.
20,10	2 706	2 113	2 094	$BaCl_2.2\,H_2O/BaCl_2.2\,H_2O+BaCl_2.H_2O/BaCl_2.H_2O$.
25,6 (*)	2 670	–	–	$BaCl_2.2\,H_2O + BaCl_2.H_2O$.
30,04	2 681	1 193	1 157	$BaCl_2.H_2O/BaCl_2.H_2O+2\,BaCl_2.H_2O/2\,BaCl_2.H_2O$.
40,06	2 648	1 545	1 515	» » »
49,97	2 592	1 897	1 890	» » »
60,01	2 508	2 266	2 266	» » »
65,0 (*)	2 440	–	–	$BaCl_2.H_2O + 2\,BaCl_2.H_2O$.
69,92	2 428	–	–	$2\,BaCl_2.H_2O$.
80,00	2 278	–	–	»
89,89	2 067	–	–	»
94,98	1 874	–	–	»
95,92	1 847	–	–	»
96,94	1 782	–	–	»
97,98	1 682	–	–	»
98,94	1 515	–	–	»
99,41	1 300	–	–	»
99,78 (*)	510	–	–	$2\,BaCl_2.H_2O + CaCl_2.4\,H_2O$ (α).
100	509	–	–	$CaCl_2.4\,H_2O$ (α).

Les différentes phases solides observées successivement sont séparées par le symbole /.
(*) Valeurs extrapolées.

Dans le binaire H_2O-$BaCl_2$ [9], $BaCl_2$, H_2O et 2 $BaCl_2$, H_2O ne s'observent à l'état stable en présence du liquide qu'à des températures élevées.

Les résultats obtenus montrent que l'addition d'un autre constituant tel que $CaCl_2$ abaisse notablement les températures de péritexie des hydrates du chlorure de baryum. Le mono- et l'hémihydrate du chlorure de baryum qui se manifestent à 45°C dans le système étudié n'ont cependant pas été observés par Rashkovskaya et coll. à 25 et 75°C. Cette lacune semble générale et elle est vraisemblablement liée aux difficultés d'identification de ces hydrates.

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 26 février 1979.

[1] R. TENU, *Thèse de spécialité*, Lyon, 1977, n° 603.

[2] E. A. RASHKOVSKAYA, T. V. MOZHAROVA et E. N. PAVLYUCHENKO, *Zh. Prikl. Khim.*, 43, (6), 1970, p. 1281.

[3] E. A. RASHKOVSKAYA, E. I. CHERNEN'KAYA et E. G. BRATASH, *Zh. Prikl. Khim.*, 43, (10), 1970, p. 2147.

[4] A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.

[5] F. A. H. SCHREINEMAKERS, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.

[6] R. TENU, J. J. COUNIOUX et R. COHEN-ADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978 (sous presse).

[7] M. BOUCHACOURT, M. T. SAUGIER et R. COHEN-ADAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 842.

[8] E. JANECKE, *Z. Phys. Chem.*, 51, 1906, p. 132.

[9] J. J. KESSIS, *Comptes Rendus*, 264, série D, 1967, p. 973.

R. T. et J. J. C. : *Laboratoire de Physicochimie minérale-II, associé au C.N.R.S. n° 116, Université Claude-Bernard-Lyon I,* 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne;*

M. A. S. : *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Isfahan, Iran.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de vibration du fluorosulfate de Potassium.* Note (*)
de **Annie Goypiron** et **Jacqueline de Villepin,** présentée par Fernand Gallais.

Les spectres infrarouge et Raman (3 600-30 cm^{-1}) du composé KSO_3F, de structure cristalline désordonnée, ont été étudiés à 300 et 90 K. L'attribution complète des modes internes de l'ion SO_3F^- conduit à proposer le groupe spatial C_{2v}^9. La nature du désordre et ses effets spectroscopiques sont discutés.

Infrared and Raman (3 600 to 30 cm^{-1}) spectra of disordered crystal of KSO_3F were studied at 300 and 90 K. A complete assignment of internal modes of SO_3F^- ion is given and indicates the C_{2v}^9 space group of the crystal. Nature of disorder and spectroscopic effects are discussed.

L'analyse spectroscopique de ce sel de potassium fait suite à notre étude concernant l'acide HSO_3F [1]. Les études antérieures sur le composé KSO_3F, dont le désordre de structure est connu des cristallographes [2], portent uniquement sur les spectres à 300 K, avec une lacune dans le domaine des basses fréquences en Raman ([3]-[5]).

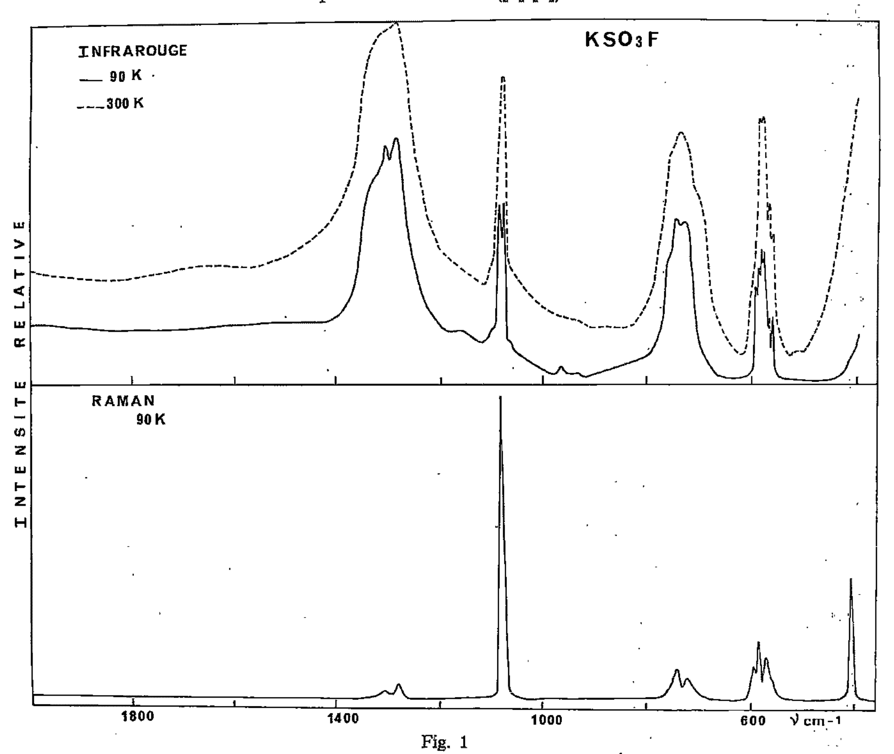


Fig. 1

Le produit est obtenu par action de l'acide HSO_3F [1] en excès sur KCl, sous atmosphère d'azote vers 80°C. Après lavage avec SO_2 liquide, il est recristallisé à partir de solutions aqueuses et lavé à l'acétone.

Les spectres infrarouge et Raman à 300 et 90 K sont présentés sur les figures 1 et 2. L'attribution des bandes est indiquée dans le tableau I.

TABLEAU I

Infrarouge		Raman		
300 K	90 K	300 K	90 K	Attribution
–	1 321 ep	–	–	νSO_3 (E)
–	1 314 ep	–	–	
1 305 TF	1 304 TF	1 307 tf	1 305 tf	
1 284 TF	1 284 TF	–	–	
–	–	1 280 f	1 279 f	
1 079 F	1 083 F	–	~ 1 085 ep	$\nu_s SO_3$ (A_1)
1 075 F	1 077 F	1 078 TF	1 078 TF	
–	756 ep	–	–	comb
738 F	742 F	741 f	742 f	νSF (A_1)
–	725 F	712 tf	714 tf	
708 ep	–	–	–	comb
–	595 m	–	595 ep	δSO_3 (E)
589 ep	590 m	592 f	591 f	
586 F	586 mF	–	–	
582 ep	582 ep	583 m	583 m	
580 F	579 m	–	–	
569 mF	570 m	569 m	570 m	$\delta_s SO_3$ (A_1)
565 ep	565 m	566 m	567 m	
–	–	559 ep	557 ep	
408 tf	409 tf	406 mF	406 mF	δSF (E)
300 K	120 K	300 K	110 K	
145	150			T′ (K^+)
108 ep	113 ep			
		89 ep	91 ep	R′ T′ (SO_3F^-)
66	70	67	69	
		50 ep	51 ep	

Les données cristallographiques sont compatibles avec les deux groupes D_{2h}^{16} et C_{2v}^{9} où la symétrie de l'ion SO_3F^- est respectivement C_s et C_1 (Z=4). Le désordre se traduit par l'équivalence cristallographique de l'atome de fluor et d'un atome d'oxygène.

On prévoit pour chacun des trois modes internes de type E dans la symétrie C_{3v} de l'ion isolé, trois composantes infrarouge et quatre Raman dans le groupe D_{2h}^{16}, six infrarouge et huit Raman dans C_{2v}^{9}. Or les fréquences de neuf bandes sur douze observées en Raman à 90 K coïncident avec des fréquences infrarouge, ce qui exclut le groupe centrosymétrique D_{2h}^{16}, à moins de considérer l'hypothèse de la couche isolée; dans ce cas le nombre de composantes infrarouge observées pour les modes νSO_3 (E) et δSO_3 (E) est supérieur au nombre attendu, ce qui permet d'éliminer ce groupe.

Les quatre composantes infrarouge de la vibration νSO_3 (E) et les cinq de δSO_3 (E) traduisent simultanément l'effet de corrélation et la levée de dégénérescence, donnant des éclatements relativement faibles (37 et 16 cm^{-1} respectivement). Par contre, le mode δSF (E) reste simple en infrarouge et en Raman, ce qui est compatible avec une symétrie de l'anion proche de C_{3v}. Contrairement aux observations de Ruoff [5], le couplage intermoléculaire est mis en évidence à 300 K par l'éclatement de deux modes internes A_1.

Dans le domaine des modes externes, on attend en symétrie C_{2v}^9, 24 composantes infrarouge (15 T'+9 R') et 33 Raman (21 T'+12 R'). Or on observe à 300 K deux larges bandes et un épaulement en infrarouge, et, en Raman, un massif structuré en trois bandes. L'abaissement de température affecte peu la forme et la largeur des bandes, ce qui est compatible avec un désordre de nature statique. La largeur importante de la bande d'absorption de plus haute fréquence attribuée, selon les masses respectives des ions, aux modes T' du cation, montre que les mouvements de K^+ sont nettement influencés par le

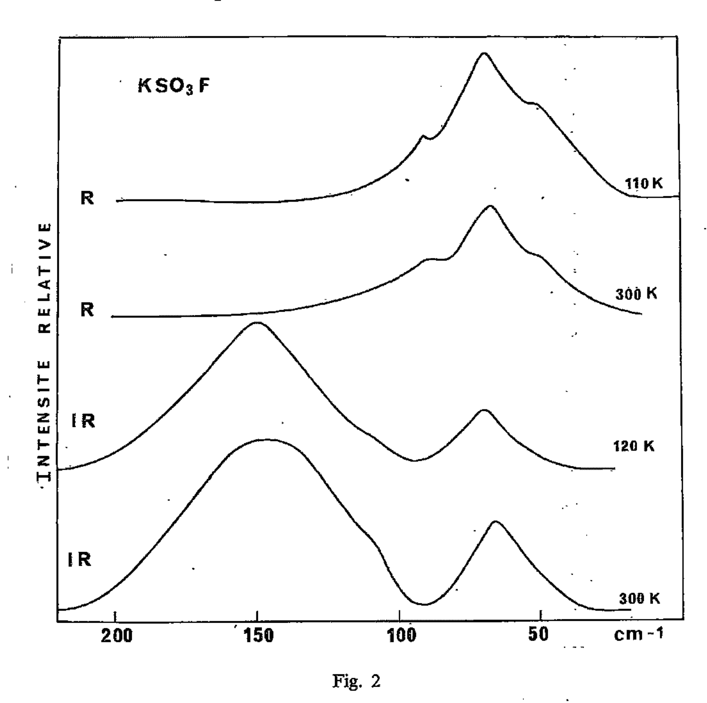


Fig. 2

désordre bien que les paramètres d'anisotropie thermique soient relativement petits. Par contre, on peut associer les faibles valeurs des fréquences νSO et νSF de l'anion de symétrie très proche de C_{3v}, au caractère peu polarisant du cation.

Dans le domaine des modes internes, le désordre se manifeste par la largeur importante des bandes νSO_3 (E) et νSF, de valeurs $\nu_{1/2}$ (largeurs à mi-hauteur) 23 et 30 cm^{-1} respectivement, à 90 K en Raman. Les demi-largeurs des autres bandes ne dépassent pas 12 cm^{-1} : en particulier les bandes $\nu_s SO_3$, δSO_3 (E) et $\delta_s SO_3$ sont fines et bien définies bien que seuls les moments de transition des modes $\nu_a SO_3$ et $\delta_a SO_3$ soient sensiblement parallèles à l'axe *b* donc théoriquement peu sensibles au désordre. Par contre, le désordre engendré par la substitution d'un atome de fluor à celui de chlore dans $KCrO_3Cl$ [6] sans changement du groupe facteur réel C_{2h}, entraîne un élargissement de l'ensemble des bandes, surtout νCrO_3 (E), νCrF et δCrO_3 (E).

Une comparaison entre KSO_3F, HSO_3F [1] et le radical SO_3F [7] est illustrée par le tableau II.

On en déduit que les trois liaisons SO de l'ion SO_3F^- présentent un caractère partiel de double liaison, nettement affaibli dans le radical. La valeur élevée de νSF dans l'acide et le radical indique également le caractère partiellement double de la liaison SF dans ces deux composés : on peut le justifier par la supériorité de la charge positive de l'atome central par rapport à SO_3F, entraînant une délocalisation des électrons non liants du fluor vers le soufre.

TABLEAU II

	HSO_3F (~ C_{2v}) ([a])	KSO_3F (~ C_{3v}) ([a])	SO_3F (C_{3v}) ([b])
ν S=O...........	1 306	–	–
ν SO.............	–	1 227	1 136
ν S–O...........	971	–	–
ν SF..............	830	734	833

([a]) Moyenne des fréquences infrarouge et Raman à 90 K. ([b]) Fréquences infrarouge à 14 K [7].

En outre, les éclatements des niveaux F_2 et E en symétrie T_d des déformations, de 16 et 3 cm^{-1} respectivement dans SO_3F^- sont comme prévu par la symétrie, inférieurs aux valeurs 43 et 18 cm^{-1} relatives à HSO_3F. Pour le radical SO_3F, on attend des valeurs encore plus faibles que celles de l'ion, ce qui rend suspecte l'attribution de Suzuki [7] des bandes de déformation du squelette.

(*) Remise le 29 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 19 février 1979.

[1] A. GOYPIRON, J. DE VILLEPIN et A. NOVAK, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
[2] K. O'SULLIVAN, R. C. THOMPSON et J. TROTTER, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 2024.
[3] D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3761.
[4] J. GOUBEAU et J. B. MILNE, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2321.
[5] A. RUOFF, J. B. MILNE, G. KAUFMAN et M. LEROY, *Zeit. anorg. und allgem. Chem.*, 372, 1970, p. 119.
[6] R. L. CARTER et C. E. BRICKER, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 825.
[7] E. M. SUZUKI, J. W. NIBLER, K. A. OAKES et D. EGGERS, *J. Mol. Spectrosc.*, 58, 1975, p. 201.

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman,
C. N. R. S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique par résonance paramagnétique électronique de la réaction des atomes de chlore avec le formaldéhyde.* Note (*) de **Ruby Foon, Georges Le Bras** et **Jean Combourieu**, présentée par Paul Laffitte.

La réaction des atomes de chlore avec le formaldéhyde a été étudiée par la technique du réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre RPE. La constante de vitesse de l'étape initiale : $Cl+H_2CO \rightarrow HCl+HCO$ (3) a été trouvée égale à $k_3=(4,7\pm1,0).10^{-11}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ à 298 K. Ainsi H_2CO peut jouer un rôle aux côtés de CH_4 et de HO_2 dans la réduction de l'efficacité du cycle de consommation de l'ozone stratosphérique par les radicaux chlorés.

The reaction of Cl atoms with H_2CO has been studied in a discharge flow reactor coupled to an e. p. r. spectrometer which was used to measure the rate of decrease in Cl atom concentration in the presence of excess formaldehyde. From the pseudo-first order rate constant so measured, the rate constant of the initial step: $Cl+H_2CO \rightarrow HCl+HCO$ (3) has been found to be $k_3=(4.7\pm1.0)\times10^{-11}\ cm^3\ molecule^{-1}.s^{-1}$ at 298 K. Thus, the reaction of atomic chlorine with H_2CO, in addition to the reaction with CH_4 and HO_2 can play a role in reducing the efficiency of stratospheric ozone depletion by ClO_x radicals.

Le cycle catalytique rapide de consommation de l'ozone

$$(1)\qquad Cl+O_3 \rightarrow ClO+O_2,$$

$$(2)\qquad O+ClO \rightarrow Cl+O_2,$$

peut être ralenti par des réactions des atomes Cl avec des espèces hydrogénées de la stratosphère, HCl produit jouant le rôle de puits temporaire des atomes Cl. Des études cinétiques récentes (par exemple référence [1]) ont ainsi montré que CH_4 et le radical HO_2 pourraient ralentir partiellement ce cycle par réaction avec les atomes Cl. H_2CO, également présent en quantités non négligeables dans la stratosphère est susceptible de jouer un rôle analogue si la réaction $Cl+H_2CO$ est suffisamment rapide. Il était de ce fait intéressant de déterminer la constante de vitesse de cette réaction pour laquelle aucun résultat n'avait encore été publié. Une étude par une technique [2] différente de la nôtre vient cependant d'être publiée très récemment et nous venons d'en prendre connaissance. Une mesure relative de la constante de vitesse de la réaction $Cl+H_2CO$ a également été publiée récemment [3].

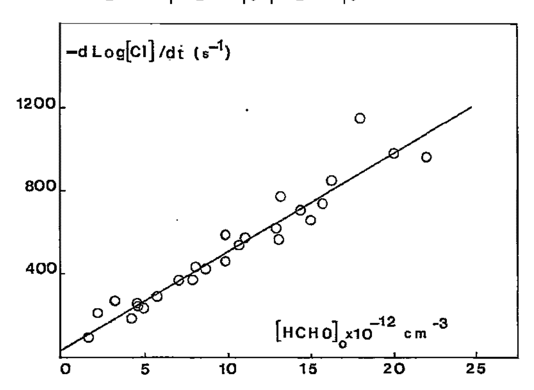
La réaction des atomes Cl avec le formaldéhyde a été étudiée dans un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre RPE [4]. Le réacteur en quartz de diamètre intérieur 21,8 mm traverse la cavité RPE à large accès. Les atomes Cl sont produits par décharge microonde dans Cl_2 fortement dilué par de l'hélium, le tube de décharge étant situé 60 cm en amont de la cavité RPE. H_2CO est introduit dans le réacteur par une sonde mobile suivant l'axe du réacteur. La pression moyenne dans la zone de réaction est comprise entre 0,6 et 0,7 Torr et la vitesse d'écoulement des gaz entre 35 et 40 m/s. H_2CO est préparé à partir du paraformaldéhyde suivant la méthode décrite par R. Spence et W. Wild [5], l'appareil de préparation et de débit étant soigneusement deshydraté. H_2CO est débité à partir du monomère liquide maintenu à $-80°C$. Le débit est déduit de la mesure de l'augmentation de pression dans un volume connu à l'aide d'un capteur à membrane.

Les atomes Cl sont analysés par RPE en utilisant la raie ($M_I=3/2$, $M_J=-1/2$) de ^{35}Cl. Les concentrations absolues sont obtenues par référence à l'oxygène en calculant les premiers moments des signaux et en utilisant les valeurs des probabilités de transitions des raies considérées [6]. La concentration minimale d'atomes Cl détectée est de $2.10^{11}\ cm^{-3}$ pour un rapport signal/bruit de 10 et une constante de temps de détection de 8 s.

La cinétique de la réaction $Cl + H_2CO \rightarrow HCl + HCO$ (3) a été étudiée en utilisant un excès de H_2CO par rapport aux atomes Cl, et en suivant la variation de la concentration des atomes Cl en fonction du temps de réaction. Les concentrations relatives d'atomes Cl étaient déduites de la mesure des hauteurs pic à pic des signaux dérivés en ayant au préalable vérifié que ces hauteurs étaient proportionnelles aux premiers moments dans les conditions d'analyse utilisées. Si l'excès de H_2CO est suffisant, les conditions du pseudo-premier ordre s'appliquent et la constante de vitesse k_3 est déduite de l'expression

$$(3) \qquad k_3 = (-d\ \mathrm{Log}|\mathrm{Cl}|/dt)/|\mathrm{H_2CO}|_0.$$

Les résultats expérimentaux de 26 déterminations sont représentés sur la figure ci-jointe où la vitesse de disparition des atomes Cl : $-d\ \mathrm{Log}|\mathrm{Cl}|/dt$ est portée en fonction de la concentration initiale de H_2CO : $|H_2CO|_0$. $|H_2CO|_0$ varie de 1,64 à 22.10^{12} cm^{-3}, la



Vitesse de décroissance de la concentration des atomes Cl en fonction de la concentration de HCHO.

concentration des atomes Cl de 1 à $3{,}5.10^{12}$ cm^{-3}. Les vitesses de disparition des atomes Cl ont été corrigées pour tenir compte de la diffusion axiale des atomes Cl. La correction maximale est de 5 p. cent.

Le traitement par la méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des résultats conduit à la valeur suivante de la constante de vitesse : $k_3 = 4{,}7.10^{-11}$ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}. On obtient $k_3 = 4{,}9.10^{-11}$ si le traitement est appliqué aux points pour lesquels $|H_2CO|_0 \geqq 4{,}5.10^{12}$ cm^{-3} et $k_3 = 4{,}7.10^{-11}$ pour $|H_2CO|_0 \geqq 9{,}86.10^{12}$ cm^{-3}. Pour ces deux dernières déterminations les conditions du pseudo-premier ordre sont mieux satisfaites.

La présente détermination de k_3 suppose que les atomes Cl ne réagissent que dans l'étape initiale (3). Il convient toutefois de considérer la possibilité d'intervention de la réaction secondaire suivante :

$$(4) \qquad Cl + HCO \rightarrow HCl + CO$$

compte tenu de l'exothermicité élevée de cette réaction ($\Delta H = -84{,}5$ kcal/mole) et de la grande réactivité du radical formyle avec O et H ([7], [8]), et à un degré moindre avec OH [9], on peut s'attendre à ce que la réaction (4) ait une constante de vitesse élevée. Ainsi la mesure d'une stoechiométrie $\Delta|Cl|/\Delta|H_2CO|$ voisine de 2, en utilisant un excès d'atomes Cl par rapport à H_2CO montre l'intervention de la réaction (4) pour des temps de réaction élevés. De manière à réduire l'importance de la réaction (4) nous nous sommes placés dans les

conditions permettant d'obtenir les valeurs les plus élevées du rapport $|H_2CO|_0/|Cl|_0$ compatibles avec l'expérience. La valeur maximale de $|H_2CO|$ est limitée par la nécessité d'avoir un étalement suffisant de la réaction dans le réacteur compte tenu que l'analyse par RPE n'est pas ponctuelle. La valeur minimale de $|Cl|_0$ est imposée, elle, par la sensibilité de l'analyse par RPE. Ainsi la valeur maximale obtenue pour $|H_2CO|_0/|Cl|_0$ est de 17, le rapport $|H_2CO|_0/|Cl|$ étant dans ce cas supérieur à 100 aux temps de réaction considérés pour l'étude cinétique. Des calculs ont été effectués à partir de l'expression intégrée des vitesses des réactions (3) et (4). Ils montrent que pour les valeurs les plus élevées du rapport $|H_2CO|_0/|Cl|_0$, la réaction (4) serait négligeable si la constante k_4 est inférieure à 2.10^{-10} $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$, valeur proche de la fréquence de collision. En outre la recombinaison $HCO+HCO \rightarrow H_2CO+CO$, qui serait rapide d'après une étude récente [8], réduirait l'influence de la réaction (4). Nous considérons donc que la constante de vitesse obtenue est celle de l'étape initiale k_3. La valeur de k_3 est alors la suivante :

$$k_3=(4{,}7\pm1{,}0)\ 10^{-11}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} \text{ à } 298\ K.$$

L'erreur est l'écart type.

Cette valeur est un peu plus faible que les valeurs récentes $(7{,}5\pm0{,}9).10^{-11}$ et $(7{,}8\pm0{,}6).10^{-11}$ ([2], [3]). L'absence de tout détail expérimental concernant la détermination absolue de k_3 [2] ne permet pas actuellement de proposer une explication de l'écart entre les résultats.

Du point de vue stratosphérique, bien que notre valeur soit un peu plus faible que celle de la référence [2], elle confirme la conclusion de ces auteurs en indiquant que H_2CO jouerait un rôle important aux côtés de CH_4 et HO_2 dans la réduction de l'efficacité du cycle catalytique de consommation de l'ozone par les radicaux chlorés.

(*) Remise le 19 février 1979.

[1] G. POULET, G. LE BRAS et J. COMBOURIEU, *J. Chem. Phys.*, 69, (2), 1978, p. 767.
[2] L. J. STIEF, J. V. MICHAËL, W. A. PAYNE, D. F. NAVA, D. M. BUTLER et R. S. STOLARSKI, *Geophys. Res. Lett.*, 5, (10), 1978, p. 829.
[3] H. NIKI, P. D. MAKER, L. P. BREITENBACH et C.M. SAVAGE, *Chem. Phys. Lett.*, 57, (4), 1978, p. 596.
[4] G. LE BRAS et J. COMBOURIEU, *Int. J. Chem. Kinetics*, 10, 1978, p. 1205.
[5] R. SPENCE et W. WILD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 338.
[6] A. A. WESTENBERG, *Progress in Reaction Kinetics*, 7, 1973, p. 24.
[7] N. WASHIDA, R. I. MARTINEZ et K. D. BAYES, *Z. Naturfors*, part. A, 29, 1974, p. 251.
[8] J. P. REILLY, J. H. CLARK, C. B. MOORE et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 69, (10), 1978, p. 4381.
[9] R. ATKINSON et J. N. PITTS Jr., *J. Chem. Phys.*, 68, (8), 1978, p. 3581.

R. F. : *School of Chemistry, University of New South Wales, P. O. Box 1, Kensington* 2033, *N.S.W. Australia;*
G. L. B. et J. C. : *Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, Université d'Orléans*, 45045 *Orléans Cedex.*

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Transformation du méthanol en oléfines sur catalyseurs acides*. Note (*) de **Bum Jong Ahn, Jean Armando, Guy Perot** et **Michel Guisnet**, transmise par Adolphe Pacault.

La transformation du méthanol en hydrocarbures a été étudiée sur une série de catalyseurs acides : silice, alumine, silice-alumine, zéolithe YH et mordenite H. La vitesse de cette réaction est d'autant plus grande que le catalyseur est plus acide. Sur tous les catalyseurs le méthane et les hydrocarbures éthyléniques légers sont les seuls produits primaires de la réaction. La masse moléculaire de ces produits primaires oléfiniques augmente avec l'acidité des catalyseurs. Un schéma du type « rateau » est proposé pour rendre compte des résultats observés.

The transformation of methanol into hydrocarbons has been studied on silica, alumina, silica-alumina, HY zeolite and H mordenite. The reaction rate increases with the increasing acidity of the catalysts. With all the catalysts, methane and light olefins are found to be the primary products of the reaction. The molecular weight of the olefinic primary products also increases with the increasing acidity of the catalysts. A "rake" type reaction scheme is proposed to account for the results.

L'imminence d'une pénurie de pétrole provoque un développement très important des recherches concernant la transformation catalytique du gaz de synthèse en hydrocarbures et plus particulièrement en oléfines légères, matières de base de la pétrochimie. Cette transformation peut se faire directement (réactions du type Fischer Tropsch), mais présente l'inconvénient d'être peu sélective [1]. Une voie en deux étapes *via* le méthanol pourrait lui être préférée. En effet, la transformation du gaz de synthèse en méthanol est aisément réalisée avec une grande sélectivité et des recherches récentes ont démontré la possibilité de transformer le méthanol en oléfines légères [2]. La nature exacte des sites actifs pour cette dernière réaction et le mécanisme de formation de la première liaison C—C ne sont pas connus [3].

Nous rapportons ici les résultats obtenus en transformation du méthanol sur divers catalyseurs acides. Il est montré que l'acidité du catalyseur a un effet important sur son activité et sur la nature des produits primaires de la réaction.

La réaction est effectuée dans un réacteur dynamique à lit fixe, à 350°C avec des pressions de méthanol et d'azote égales à 0,5 atm. Six catalyseurs ont été étudiés : ils sont classés ci-dessous dans l'ordre d'acidité croissante : gel de silice (Davison), Alumine (GFS 300, Rhône Progil), silice-alumines (HA3P : 25 % Al_2O_3, LA3P : 15 % Al_2O_3, Ketjen), Zeolithe YH (1,4 % de Na) préparée à partir d'un échantillon de zéolithe YNa (Union Carbide) [4] et mordenite H (zeolon 900-H, Norton). Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse en utilisant deux colonnes : l'une est remplie de bis-2 (2-éthoxy-éthyladipate), 22 %, et de bis-(2-éthoxyéthyl sébaçate), 8 %, déposés sur « Chromosorb P », et l'autre de gel de silice pur. La seconde est utilisée principalement pour l'analyse du mélange éthane-éthylène.

TABLEAU I

Activités ($moles.h^{-1}.g^{-1}$) *de méthanol transformé en hydrocarbures*

Catalyseurs	Activités	Catalyseurs	Activités
SiO_2	$6,0.10^{-6}$	Zéolithe YH	$20,0.10^{-3}$
Al_2O_3	$0,4.10^{-3}$	Mordenite H	$1,2.10^{-3}$
SiO_2-Al_2O_3 (LA3P)	$2,6.10^{-3}$	Zéolithe ZSM5	35 à 200.10^{-3} (*a*)
SiO_2-Al_2O_3 (HA3P)	$3,7.10^{-3}$		

(*a*) Calculée à partir des valeurs de la table 4 de la référence [5].

Sur tous les catalyseurs, le méthanol est d'abord converti en diméthyléther puis en hydrocarbures. Ces composés sont les seuls produits de la réaction sauf sur alumine où nous avons mis en évidence la formation du méthyl éthyléther. Ce composé a été identifié par comparaison de son temps de rétention en chromatographie à celui d'un échantillon préparé au laboratoire.

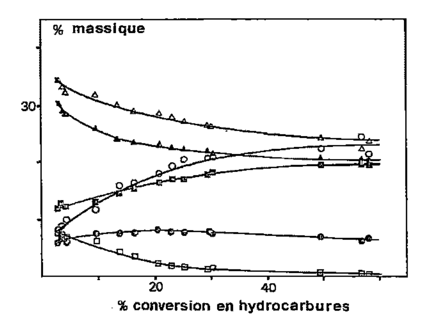


Fig. 1. — Transformation du méthanol en hydrocarbures sur silice-alumine (LA3P) à 350°C. Évolution de la composition massique du mélange des hydrocarbures avec le taux de conversion du méthanol : méthane (□); éthylène (▲); propène (△); butènes-2 (●); isobutane (■); C_5^+ (0).

L'activité des divers catalyseurs pour la production d'hydrocarbures diminue pendant les deux premières heures de réaction puis devient stable. Ce processus de désactivation est plus rapide avec la mordenite H qu'avec les autres catalyseurs. Le tableau I donne les activités des catalyseurs déterminées après la période de désactivation initiale; pour ces mesures, la conversion du méthanol en hydrocarbures était toujours inférieure à 20 %. A l'exception de la mordenite H qui perd la plus grande partie de son activité au cours des deux premières heures de réaction, l'activité des catalyseurs augmente avec leur acidité. La zéolithe YH est seulement 2 à 10 fois moins active que la zéolithe « à sélectivité de forme » étudiée par Chang et Silvestri [5].

TABLEAU II

Conversion du méthanol : composition du mélange des alcanes et alcènes (% massique) pour une conversion du méthanol en hydrocarbure d'environ 2 %; rapport de la vitesse de formation du diméthyléther sur celle des hydrocarbures (R).

Catalyseurs		SiO_2	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3 LA_3P	SiO_2-Al_2O_3 HA_3P	YH
Hydrocarbures	Méthane	70,0	83,0	9,0	10,0	8,3
	Éthane	0,5	0,7	0,8	0,3	0,7
	Éthylène	29,5	14,3	32,0	34,0	17,0
	Propane	–	–	2,0	2,0	2,0
	Propène	–	2,0	33,5	32,5	23,0
	Isobutane	–	–	12,0	12,0	17,0
	n-Butane	–	–	0,5	0,5	0,5
	Butènes-2	–	–	6,0	5,0	8,0
	C_5^+	–	–	4,2	3,7	23,5
	R	> 100	> 100	25	25	5

Le tableau II donne le rapport R des vitesses de formation du diméthyléther et des hydrocarbures ainsi que la composition du mélange d'alcanes et d'alcènes obtenu sur les divers catalyseurs à faible conversion en hydrocarbures (inférieure à 2 %). Le rapport R diminue avec l'acidité du catalyseur. Au contraire, la masse moléculaire des produits hydrocarbonés augmente : sur le gel de silice, on observe seulement la formation de méthane et d'éthylène ; sur l'alumine, le propène apparaît parmi les produits primaires ; sur silice-alumine, on trouve l'isobutane, les butènes et même un petit pourcentage d'hydrocarbures en C_5 et d'hydrocarbures plus lourds (C_5^+) ; enfin, sur la zéolithe YH la quantité de C_5^+ devient très élevée. Les sélectivités de ces deux derniers catalyseurs sont très proches de celles reportées par Chang et Silvestri à faible conversion du méthanol pour une zéolithe à « sélectivité de forme » [5]. Il semble ainsi possible d'utiliser d'autres catalyseurs que ce type de zéolithe

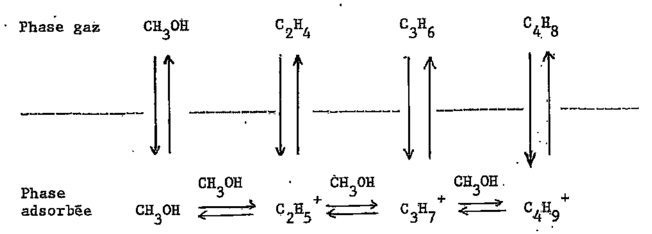


Fig. 2. — Schéma du type « rateau » pour la transformation du méthanol en hydrocarbures éthyléniques.

pour la transformation du méthanol en hydrocarbures. Des catalyseurs d'acidité moyenne comme la silice-alumine pourraient même être plus sélectifs pour la formation de l'éthylène et du propène.

La figure 1 représente l'évolution de la distribution des produits hydrocarbonés en fonction de la conversion sur silice-alumine LA3P. On y note que plus la conversion est faible, plus la sélectivité en méthane, éthylène et propène est élevée tandis que celle en hydrocarbures C_5^+ et en isobutane est faible pouvant même devenir nulle (au moins pour les C_5^+) à très faible conversion. Le méthane et les oléfines légères apparaissent donc comme des produits primaires de la transformation du méthanol ou du diméthyléther ; par contre, les hydrocarbures C_5^+ et probablement aussi l'isobutane proviennent de la transformation secondaire des oléfines légères ou du méthane et ne sont pas formés directement à partir du méthanol pur.

Quelques expériences ont été réalisées afin de déterminer si le propène et les butènes étaient effectivement des produits primaires de la transformation du méthanol ou s'ils provenaient d'une réaction très rapide de l'éthylène avec lui-même ou avec le méthanol. On a ainsi fait réagir successivement sur silice-alumine à 350°C l'éthylène (pression partielle 0,05 atm), un mélange méthanol-éthylène (pressions partielles 0,5 et 0,05 atm) et le méthanol (pression partielle 0,5 atm) dilués dans l'azote. Bien que le temps de contact de l'éthylène soit 10 fois plus grand que celui du méthanol, il ne se transforme qu'à 0,5 % alors que le méthanol donne 20 à 25 % d'hydrocarbures. La vitesse de formation du propène à partir de l'éthylène est au moins 100 fois plus lente qu'à partir du méthanol. Par ailleurs le mélange éthylène-méthanol se transforme avec la même sélectivité et donne le propène à la même vitesse que le méthanol pur. L'éthylène en phase gaz n'est donc pas le précurseur des oléfines plus lourdes, et le propène est un produit primaire de la transformation du méthanol. Par contre, une série d'expériences identiques réalisées en remplaçant l'éthylène par le propène montre qu'une partie des oléfines plus lourdes ainsi que l'isobutane et les C_5^+ pro-

viennent de la réaction du propène seul et du propène avec le méthanol : la vitesse de transformation du propène est du même ordre de grandeur que celle du méthanol et la conversion du mélange méthanol-propène en butènes est supérieure à la somme des conversions du méthanol et du propène pris séparément. Des expériences complémentaires sont actuellement réalisées pour déterminer la part exacte des transformations secondaires du propène dans la production des hydrocarbures oléfiniques plus lourds.

Conclusion. — Le méthanol se transforme en hydrocarbures sur de nombreux catalyseurs acides. Le méthane et les oléfines légères sont les produits primaires de cette transformation. Sa vitesse et la masse des produits primaires oléfiniques sont d'autant plus grandes que le catalyseur est plus acide.

Le schéma du type « rateau » [6] représenté dans la figure 2 peut rendre compte de la formation primaire des oléfines légères. Dans ce schéma, on suppose que les précurseurs des oléfines sont les carbocations correspondants. Leur réaction avec le méthanol adsorbé conduit à des carbocations de plus en plus lourds. Comme cela a déjà été proposé ([3], [5]), les méthylalkyléthers pourraient être des intermédiaires de cette réaction; la formation de méthyléthyléther sur alumine est un argument en faveur de cette hypothèse.

Ce schéma permet d'expliquer simplement l'évolution de l'activité et de la sélectivité avec la force des sites acides. Sur les catalyseurs peu acides tels que la silice, les réactions en phase adsorbée sont lentes devant la désorption des oléfines et le seul produit primaire oléfinique est l'éthylène. Sur les catalyseurs plus acides, les réactions en phase adsorbée deviennent aussi rapides que la désorption de l'éthylène et des oléfines plus lourdes sont formées. Nous essayons actuellement de détailler les étapes de ce schéma.

(*) Remise le 15 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 26 février 1979.

[1] M. E. Dry, *Ind. Engng Chem., Prod. Res. Dev.*, 15, 1976, p. 282.

[2] (*a*) E. N. Givens, C. J. Plank et E. J. Rosinski, U.S. Patent, 4.079.095, 1978; (*b*) C. D. Chang et W. H. Lang, U.S. Patent, 4.025.575, 1977; U.S. Patent, 4.025.576, 1977; U.S. Patent, 4.062.905, 1977.

[3] E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. van Hoof, B. P. Spekman, J. C. Vedrine et C. Naccache, *J. Catalysis*, 53, 1978, p. 40.

[4] R. Beaumont et D. Barthomeuf, *J. Catalysis*, 26, 1972, p. 218; *ibid.*, 27, 1972, p. 45; *ibid.*, 30, 1973, p. 288.

[5] C. D. Chang et A. J. Silvestri, *J. Catalysis*, 47, 1977, p. 249.

[6] J. E. Germain, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press, London and New York, 1969, p. 259.

Groupe de Recherches sur la Catalyse,
Chimie organique, E.R.A., C.N.R.S., Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,* 86022 *Poitiers.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur l'obtention de nouveaux matériaux cathodochromes de type carnégiéite.* Note (*) de **Claude Fouassier, Alain Levasseur, François Guillen, Jean-Marie Gutierrez** et **Jean-Pierre Galves,** transmise par Paul Hagenmuller.

La déshydratation de la zéolithe 4 A au-delà de 700°C mène à une carnégiéite métastable ayant des propriétés cathodochromes. La plus grande partie de la coloration est effaçable par voie optique. Le comportement cathodochrome disparaît après transformation en néphéline à plus haute température.

Decomposition of zeolite 4 A at about 700°C gives rise to metastable carnegieite with cathodochromic properties. The coloration is mainly optically bleachable. Cathodochromic behavior disappears by transformation into nepheline at higher temperature.

Les composés alcalins comportant des halogènes sont souvent susceptibles de présenter des propriétés cathodochromes. Il en est ainsi notamment du chlorure KCl [1] et des sodalites $Na_4 (AlSiO_4)_3 X$ (X = Cl, Br, I) ([2], [3], [4]). Sous bombardement électronique ces composés acquièrent une coloration par suite de la présence de centres F dans des sites vacants de l'halogène. Ces centres colorés peuvent être détruits par un rayonnement dont la longueur d'onde est donnée par leur bande d'absorption ou encore par élévation de température. Ces propriétés peuvent donc être mises à profit pour assurer la mémorisation et la visualisation d'informations.

Les composés oxygénés alcalins sont en général pratiquement dépourvus de propriétés cathodochromes. Nous avons pu montrer cependant que la carnégiéite présentait un tel comportement lorsqu'elle était obtenue à l'état métastable à partir de la zéolithe 4 A.

L'aluminosilicate de sodium $NaAlSiO_4$ existe sous deux formes cristallines principales, la néphéline et la carnégiéite, dont le réseau covalent $AlSiO_4^-$ est respectivement de type tridymite et cristobalite [5]. La température de transition se situe vers 1 250°C [6]. La carnégiéite, variété de haute température, peut toutefois être stabilisée à l'état métastable par trempe. Au cours de celle-ci se produit cependant une déformation de la maille cubique [7].

$NaAlSiO_4$ peut être préparé par décomposition de zéolithe 4 A de formule $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}, 27H_2O$. Les spectres X du produit obtenu après 6 heures de chauffe de la zéolithe laissent apparaître l'évolution cristalline suivante :

$$\text{zéolithe 4 A} \xrightarrow{t_1} \text{carnégiéite} \xrightarrow{t_2} \text{néphéline} \xrightleftharpoons{1\,250^\circ\text{C}} \text{carnégiéite.}$$

Les températures t_1 et t_2 varient suivant la provenance des échantillons de zéolithe. Elles sont données pour deux d'entre eux dans le tableau.

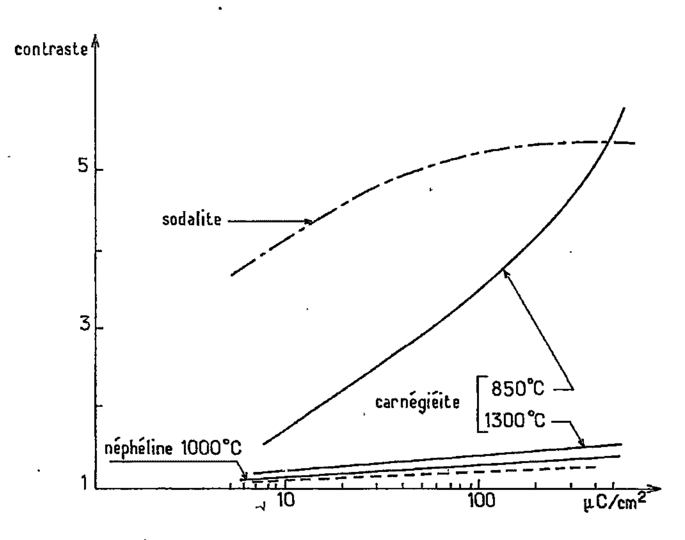
TABLEAU

Provenance de la zéolithe 4 A	t_1 (°C)	t_2 (°C)
« Merck »...........	750	950
« Ventron »........	650	700

L'analyse chimique des carnégiéites métastables indique une composition proche de la stoechiométrie. Cependant de faibles déplacements des raies de diffraction X par rapport aux échantillons de $NaAlSiO_4$ préparés par synthèse à 1 300°C peuvent être décelés.

V. Grba et Z. Soljilc ont également mis en évidence récemment la formation de carnégiéite lors de la décomposition de zéolithes 4 A de composition $Na_{1,04}Al_{1,04}Si_{0,96}O_4$, $n\,H_2O$ [8].

Les carnégiéites obtenues à partir de zéolithes 4 A acquièrent une coloration sous l'action des rayonnements X ou cathodiques. La figure donne la variation du contraste en fonction de l'irradiation électronique pour un échantillon obtenu à partir de zéolithe 4 A « Merck » à 850°C. Les mesures ont été effectuées sur écran sédimenté. Le contraste est



————, courbes de contraste de carnégiéites et de néphéline obtenues à partir de zéolithe 4 A; — — — —, composante thermique de la courbe de contraste de la carnégiéite cathodochrome; —·—·—·-, courbe de contraste de chlorosodalite (tension du tube : 20 kV, densité de courant : 1 µA/cm²).

défini comme étant le rapport des luminances de l'écran, mesurées ici par réflexion, avant et après bombardement électronique.

Sur la figure est également représentée la composante thermique, c'est-à-dire la courbe obtenue après effacement de la coloration à l'aide d'un rayonnement visible. La majeure partie de la coloration est effaçable par voie optique.

Après transformation en néphéline, la sensibilité à la coloration disparaît. Un traitement à 1 300°C, suivi de trempe, permet de régénérer la carnégiéite, mais ne restitue pas les propriétés cathodochromes (*fig.*).

La courbe de contraste d'un échantillon de sodalite chlorée, optiquement réversible, présentant une grande sensibilité à la coloration, a été portée sur la figure à titre de comparaison. Le contraste de la sodalite est nettement plus élevé sous faible irradiation, mais présente une saturation au voisinage de 100 µC/cm² tandis que celui de la carnégiéite continue de croître dans tout le domaine d'excitation étudié [4].

Le spectre de réflexion diffuse des échantillons colorés comporte une large bande qui s'étend de 5 500 à 8 000 Å.

Les propriétés cathodochromes de la carnégiéite obtenue à partir de zéolithe peuvent être attribuées aux facteurs suivants :

— la présence de nombreux défauts de réseau susceptibles de donner naissance à des centres colorés;

— l'existence possible de quelques anions résiduels OH^- dans la carnégiéite de basse température, particulièrement sensibles à l'excitation électronique;

— une tendance marquée des oxygènes à céder des électrons. L'écart à la stoechiométrie et sans doute également le désordre entre atomes d'aluminium et de silicium résultant des conditions métastables d'obtention, entraînent certainement pour de nombreux anions la non-observation de la régle de la valence électrostatique de Pauling. Une élévation du potentiel de site anionique diminue l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron.

La D.R.E.T. a apporté une aide matérielle à la réalisation de ce travail.

(*) Remise le 15 janvier 1979.

[1] B. W. Faughnan, I. Gorog, P. M. Heyman et I. Shidlovsky, *Proc. I.E.E.E.*, 61, 1973, p. 927.

[2] P. T. Bolwijn, D. J. Schipper et C. Z. Van Doorn, *J. Appl. Phys.*, 43, 1972, p. 132.

[3] B. W. Faughnan et I. Shidlovsky, *R.C.A. Review*, 33, 1972, p. 273.

[4] A. Levasseur, F. Guillen, C. Fouassier, P. Hagenmuller, J. M. Gutierrez et J. P. Galves, *Solid State Commun.*, 17, 1975, p. 927.

[5] N. L. Bowen et J. W. Greig, *Amer. J. Sc.*, 210, 1925, p. 204.

[6] K. K. Kelley, S. S. Todd, R. L. Orr, E. G. King et K. R. Bonnickson, *U.S. Bureau of Mines*, Report 4955, 1953.

[7] J. V. Smith et O. F. Tuttle, *Amer. J. Sc.*, 255, 1957, p. 282.

[8] V. Grba et Z. Soljic, *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 27, 1975, p. 167.

C. F., A. L. et F. G. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex;*

J. M. G. et J. P. G. : *Groupement Tubes électroniques Thomson-C.S.F.*, 38120 *Saint-Egrève.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Calcul des constantes de force par la méthode des orbitales moléculaires SCF, en laissant la base d'orbitales fixe. Application à la molécule d'hydrogène.* Note (*) de **Thierry Avignon** et **Luc Bouscasse**, présentée par Jean Lecomte.

Une méthode de calcul des constantes de force est proposée. L'hypothèse du déplacement des noyaux dans une base d'orbitales fixe, permet de ne dériver qu'un faible nombre d'intégrales intervenant dans le calcul *ab initio* des molécules. Cette méthode est appliquée à la molécule d'hydrogène.

A calculation method of force constants is proposed. The hypothesis of nuclear deplacement in electronic field described by a basis of fixed orbitals permits to calculate only a small number of integrals. This technic is applied to the hydrogen molecule.

Une constante de force est la dérivée seconde de l'énergie d'un système par rapport à deux paramètres géométriques de ce système

$$f_{ij}=\frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial q_i \, \partial q_j},$$

Bratoz [1] a donné cette valeur dans le cas de la méthode SCF.

En employant des notations matricielles : l'énergie SCF peut s'écrire :

$$\mathrm{E}=\mathrm{Tr}\left(\mathrm{P.C.}\left(\mathrm{I}+\frac{1}{4}\mathrm{Tr}(\mathrm{P.C.V.}\overline{\mathrm{C}})\right).\overline{\mathrm{C}}\right) \tag{1}$$

avec C, matrice des coefficients C_{ip} des orbitales moléculaires; I, opérateur monoélectronique; V, quadritenseur de composante $V_{pqrs}=2(pq, rs)-(ps, rq)$; P, matrice diagonale telle que $P_i=2$ ou 0 suivant que le niveau i est occupé ou non; Tr, opérateur trace.

Le trait supérieur désigne la transposition.

En ajoutant à cette expression l'énergie de répulsion des noyaux la dérivée seconde s'écrit :

$$\begin{aligned}\delta\delta'\mathrm{E}=\mathrm{Tr}&\left(\mathrm{P.C.}\left(\delta\delta'\mathrm{I}+\frac{1}{4}(\mathrm{P.C.}\delta\delta'\mathrm{V.}\overline{\mathrm{C}})\right).\overline{\mathrm{C}}\right)\\ &+2\,\mathrm{Tr}(\mathrm{P.}\delta\mathrm{C.S.}\overline{\mathrm{C}}.\mathrm{A})-\mathrm{Tr}(\mathrm{P.D.C.}\delta\delta'\mathrm{S.}\overline{\mathrm{C}})\\ &-2\,\mathrm{Tr}(\mathrm{P.D.}\delta\mathrm{C.}\delta\mathrm{S.}\overline{\mathrm{C}})-\mathrm{Tr}(\mathrm{P.}\delta\mathrm{D.C.}\delta\mathrm{S.}\overline{\mathrm{C}})+\sum_{(\mathrm{N,N'})}\delta\delta'\left(\frac{Z_n Z_{n'}}{R_{\mathrm{N,N'}}}\right)\end{aligned} \tag{2}$$

avec

$$\mathrm{A}=\mathrm{C.}\left(\delta\mathrm{I}+\frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathrm{P.C.}\delta\mathrm{V.}\overline{\mathrm{C}})\right).\overline{\mathrm{C}}$$

et

$$\mathrm{D}=\mathrm{C.}\left(\mathrm{I}+\frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathrm{P.C.V.}\overline{\mathrm{C}})\right).\overline{\mathrm{C}}.$$

Dans cette expression interviennent les dérivées par rapport aux déplacements des atomes. Si l'on considère que les orbitales se déplacent en même temps que les noyaux, il est nécessaire de dériver entre autre les intégrales biélectroniques dont le nombre est sensiblement égal à $n^4/8$, n étant le nombre d'orbitales.

Aussi nous déplacerons uniquement les noyaux, les orbitales étant considérées comme fixes.

Dans l'expression (2) seuls les termes δI correspondant aux dérivées des intégrales coulombiennes monoélectroniques seront différents de 0.

Celles-ci étant au nombre de $n\times(n+1)\times N/2$, l'ampleur du problème sera considérablement réduite, N étant le nombre de noyaux.

L'expression précédente devient alors :

(3) $\delta\delta' E = \mathrm{Tr}(P.C.\delta\delta' I.\overline{C}) + 2\,\mathrm{Tr}(P.\delta C.S.\overline{C}.A) +$ termes d'interactions nucléaires

avec

$$A = C.\delta I.\overline{C}.$$

Les termes δC se calculant par un procédé déjà décrit [2].

Une telle technique est intéressante pour les molécules de tailles moyennes ou importantes. Elle devrait permettre de déterminer les constantes de force dans des temps de calcul relativement courts. Macias [3] a d'ailleurs essayé un tel procédé pour la molécule d'hydrogène en orbitale gaussiennes. Nous avons appliqué cette technique à la molécule d'hydrogène en utilisant des orbitales de Slater.

Nous analyserons les résultats obtenus pour le calcul de la constante de force de cette molécule avec des bases d'orbitales diverses.

Considérons les deux noyaux placés sur l'axe des x. La constante de force est la dérivée seconde par rapport à la distance entre ces deux noyaux c'est-à-dire que si l'on considère le mouvement des noyaux le long de cet axe, elle sera définie par la valeur

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R^2} \quad \text{avec} \quad R = x_1 - x_2.$$

D'autre part nous pouvons considérer le mouvement de translation de la molécule le long de l'axe des x. L'énergie doit être invariante dans ce mouvement et la dérivée seconde

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \quad \text{avec} \quad T = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)$$

doit être identiquement nulle.

Si nous effectuons maintenant le changement de coordonnées, les dérivées s'exprimeront de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R^2} = \frac{1}{4}\frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial x_1\,\partial x_2} + \frac{1}{4}\frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}$$

et

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} + 2\frac{\partial^2 E}{\partial x_1\,\partial x_2} + \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}$$

si

$$\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} = 0$$

cela entraîne alors :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial R^2} = -\frac{\partial^2 E}{\partial x_1\,\partial x_2}.$$

Toutefois dans notre calcul, étant donné que la base reste fixe, cette relation n'est pas respectée. Aussi dans l'examen des résultats nous discuterons de la valeur de la constante de force définie telle que nous l'avons vu précédemment et de la valeur de cette dérivée seconde.

On doit remarquer que cette dérivée seconde dépend de termes internucléaires et de termes électroniques. Dans ces derniers interviennent les dérivées premières des intégrales monoélectroniques mais n'interviennent pas les dérivées secondes de celles-ci. C'est donc au niveau des termes électroniques essentiellement un terme de relaxation des orbitales.

Les résultats inscrits dans le tableau montrent que les meilleures valeurs obtenues le sont en introduisant sur chaque hydrogène deux orbitales 1 *s* et une orbitale $2p_x$, c'est-à-dire une base en double ζ et une orbitale de polarisation. Nous avons pu observer que l'introduction d'orbitales n'apportait pas d'améliorations sensibles dans la détermination de la constante de force.

TABLEAU

$d_{H-H} = 0,74$ A	Orbitales	Exposants	Constante de Force (u. a.)	$-\frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2}$
Notre travail	1 *s*	1,2	1,524	0,917
	1 *s*, 1 *s*	1,1; 1,2	1,375	0,817
	1 *s*, $2p_x$	1,0; 3,0	0,530	0,504
	1 *s*, 1 *s*, $2p_x$	1,1; 1,2; 3,0	0,557	0,374
	1 *s*, 1 *s*, 2 *s*, $2p_x$	1,1; 1,2; 3,0; 3,0	0,556	0,373
Macias [3]	4 orbitales		0,504	
	5 orbitales		0,500	

Toutefois la constante de force que nous déterminons reste très supérieure à la valeur théorique obtenue à la limite de Hartree Fock qui est de 0,382 u. a. [4]. Par contre la dérivée seconde

$$-\frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2}$$

tend très rapidement vers cette valeur théorique.

On peut aussi observer que la valeur que nous obtenons pour la constante de force reste supérieure aux valeurs déterminées par Macias [3].

Nous avons attribué ce résultat au fait suivant :

Les orbitales 1 *s* de Slater sont des fonctions continues, mais non continuement dérivables. L'orbitale de Slater présente un point anguleux en son centre. Il sera donc plus difficile d'obtenir avec des orbitales de Slater 1 *s* une base fixe permettant de décrire convenablement le mouvement des noyaux. Les dérivées secondes des termes monoélectroniques dépendant de la densité électronique au niveau du noyau, ces valeurs ne seront donc pas des fonctions continuement dérivables pour des orbitales 1 *s* de Slater. Cela nous conduit, pour la constante de force calculée directement, à des valeurs supérieures à celles obtenues par Macias en orbitales gaussiennes, la forme de l'orbitale 1 *s* de Slater conduisant pour les termes monoélectroniques à des valeurs de la densité supérieure au niveau du noyau.

Un tel processus n'est donc applicable, au niveau de molécules comprenant des atomes comportant des électrons sur les couches internes, qu'à partir du moment où on déplace ces couches internes avec le noyau.

Par contre l'inconvénient qui est apparu dans notre étude, dû à la nature des orbitales 1 *s*, devrait être susceptible de disparaître puisque les autres orbitales de Slater ont obligatoirement une densité nulle au niveau du noyau. On peut donc penser qu'un tel

processus serait susceptible de donner des valeurs correctes dans le cadre d'une méthode pseudo-potentielle où l'origine du pseudo-potentiel serait déplacée en même temps que les noyaux dans le mouvement de ceux-ci.

(*) Remise le 8 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 19 février 1979.

[1] S. BRATOZ, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, Paris, 1958, p. 287.
[2] L. BOUSCASSE, R. PHAN TAN LUU, E. J. VINCENT et J. METZGER, *Inter. J. Quantum. Chem.*, 7, 1973, p. 357.
[3] A. MACIAS, *Ann. Fis.*, 70, (3), 1974, p. 223, Madrid.
[4] A. MACIAS, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 999.

Université de Droit, d'Économie et des Sciences,
Laboratoire de Chimie moléculaire associé au C.N.R.S. (L. A. 126),
Centre de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CRISTALLOCHIMIE. — *Dimorphisme des complexes racémique et racémique-actif* $(\pm)$ *Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$ et* $|(+)$ *Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$* $|$ *(SCN)$_6$. Étude de leur forme orthorhombique.* Note (*) de **Catherine Brouty, Pierre Spinat** et **Annick Whuler,** présentée par Jean Wyart.

$|(+)$ Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$ $|$ (SCN)$_6$ et $(\pm)$ Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$ présentent, en plus de leur forme monoclinique déjà identifiée, une seconde forme orthorhombique, isomorphe de $(\pm)$ Co (en)$_3$ (SCN)$_3$. Cette Note rapporte l'indexation des clichés de poudre de l'ensemble des phases isomorphes orthorhombiques, et récapitule les paramètres cristallins correspondant aux deux familles distinctes d'isomorphisme.

$|(+)$ Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$ $|$ (SCN)$_6$ and $(\pm)$ Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$ are dimorph. In addition to their isomorph and monoclinic form, they crystallize in a second form orthorhombic, isomorph with $(\pm)$ Co (en)$_3$ (SCN)$_3$. The parameters of all the isomorph compounds are given, with, for the orthorhombic phases, the indexation of their Seeman-Bohlin diagrams.

La série des thiocyanates complexes M (en)$_3$ (SCN)$_3$ [M = Co (III), Cr (III)] se distinguait jusqu'alors de celle des chlorures M (en)$_3$ Cl$_3$ par l'absence d'isomorphisme entre les racémiques de cobalt et de chrome ([1], [2], [3]). Cette particularité ne mettait pas en cause l'existence d'un complexe racémique-actif, puisque celui-ci cristallisait aussi bien dans la série chlorure que thiocyanate. Mais alors qu'il était prévisible [4] que

TABLEAU I

Paramètres cristallins des phases racémiques et racémique-actives de la série M (en)$_3$ (SCN)$_3$

COMPOSES	ORTHORHOMBIQUE			MONOCLINIQUE			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)
$(\pm)$Co(en)$_3$(SCN)$_3$	14,534(4)	14,178(6)	17,37(1)	?			
$\|(+)$Co(en)$_3$ $(-)$Cr(en)$_3\|$(SCN)$_6$	14,595(8)	14,254(8)	17,37(1)	15,67(1)	17,71(1)	9,39(1)	131,0
$(\pm)$Cr(en)$_3$(SCN)$_3$	14,759(9)	14,355(9)	17,44(1)	15,74(1)	17,77(1)	9,46(1)	131,1

- - - - - famille de cristaux isomorphes; ——— formes stables.

$|(+)$ Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$ $|$ Cl$_6$ fût isomorphe de ses deux racémiques correspondants [5] (maille commune trigonale), dans le cas du thiocyanate se posait par contre la question de savoir auquel des deux racémiques [$(\pm)$ Co (en)$_3$ (SCN)$_3$ orthorhombique ou $(\pm)$ Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$ monoclinique], le racémique-actif allait s'apparenter. Les premiers résultats obtenus sur $|(+)$ Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$ $|$ (SCN)$_6$ ont montré que celui-ci était isomorphe du complexe monoclinique [6].

Une étude plus approfondie des conditions de préparation des thiocyanates racémiques et racémique-actif [7] met en évidence que ces composés se caractérisent en réalité par l'existence d'un dimorphisme. $(\pm)$ Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$ et $|(+)$ Co (en)$_3$ $(-)$ Cr (en)$_3$ $|$ (SCN)$_6$ présentent en effet, en plus de leur forme monoclinique déjà identifiée, une seconde forme orthorhombique isomorphe de $(\pm)$ Co (en)$_3$ (SCN)$_3$. Il faut souligner que $(\pm)$ Cr (en)$_3$ (SCN)$_3$

cristallise très difficilement sous cette seconde forme, tandis que

$$|(+)\ Co\ (en)_3\ (-)\ Cr\ (en)_3\ |\ (SCN)_6$$

est presque aussi stable dans sa forme orthorhombique que monoclinique.

Les thiocyanates racémiques et racémique-actif se caractérisent donc par l'existence de deux familles distinctes d'isomorphisme (tableau I), regroupant respectivement l'ensemble des phases orthorhombiques et l'ensemble des phases monocliniques. Dans ces conditions, il est fort probable que $(\pm)$ Co $(en)_3$ $(SCN)_3$ soit également dimorphe; toutefois ceci reste encore hypothétique, puisque sa forme monoclinique n'a pu être isolée.

TABLEAU II

Indexation des clichés de Seeman-Bohlin (d Å)
Formes orthorhombiques

	$(\pm)$ Co $(en)_3$ $(SCN)_3$			$\begin{vmatrix}(+)\ Co\ (en)_3 \\ (-)\ Cr\ (en)_3\end{vmatrix}$ $(SCN)_6$			$(\pm)$ Cr $(en)_3$ $(SCN)_3$		
h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 0 2	7,461	7,456	M	7,440	7,463	M	7,534	7,507	M
2 0 0	7,268	7,267	F	7,283	7,297	F	7,384	7,380	M (−)
0 2 0	7,084	7,089	F	7,121	7,127	M	7,182	7,178	M
1 1 2	6,594	6,599	TF	6,598	6,612	TF	6,648	6,652	F
2 1 0	6,470	6,467	M	6,484	6,496	m	6,570	6,563	M (−)
1 2 2	5,140	5,138	M	5,157	5,154	m	5,194	5,188	M
2 2 0	5,082	5,074	ttf						
3 0 2	4,229	4,231	F	4,246	4,244	F (−)	4,276	4,285	M (+)
3 1 2	–	–					4,102	4,106	tf
1 3 2 / 2 3 0	3,992	3,992 / 3,962	TF	4,004	4,008 / 3,982	F (+)	4,033	4,035 / 4,015	F (+)
2 2 3	3,819	3,816	ttf	–	–	–	–	–	–
2 0 4	3,726	3,728	f	–	–	–	–	–	–
2 1 4 / 2 3 2	3,612	3,606 / 3,604	f	–	–	–	–	–	–
1 3 3	–	–	–	–	–	–	3,585	3,584	f
4 1 1	3,450	3,450	m	3,465	3,464	m (+)	3,500	3,501	m
1 4 1	3,382	3,378	f	3,394	3,395	m	3,417	3,419	m
2 2 4	3,298	3,300	f	3,309	3,306	m	–	–	–
2 3 3 / 4 2 0	3,235	3,270 / 3,233	ttf	–	–	–	–	–	–
3 3 2	–	–	–	3,165	3,165	m	–	–	–
1 3 4	3,123	3,123	f	–	–	–	–	–	–
2 1 5	3,061	3,061	f	3,063	3,063	tf	–	–	–
0 4 3	3,018	3,023	f	–	–	–	–	–	–
2 3 4 / 3 3 3	2,922	2,927 / 2,921	f (+)	2,935	2,935	tf	–	–	–
4 3 0 / 0 0 6	–	–	–	2,901	2,894 / 2,895	ttf	–	–	–
5 1 1	–	–	–	2,823	2,822	f (+)	–	–	–

Intensités relatives : TF (très fort); F (fort); M (moyen fort); m (moyen); f (faible); tf (très faible); ttf (très très faible).

L'identification des formes orthorhombiques de (±) Cr $(en)_3$ $(SCN)_3$ et

| (+) Co $(en)_3$ (−) Cr $(en)_3$ | $(SCN)_6$

a été réalisée par diffraction X d'échantillons pulvérulents, selon la méthode de Seeman-Bohlin (λ FeK_α-étalon interne de silicium). L'indexation de ces diagrammes (tableau II) permet, après affinement par moindres-carrés, de déterminer leurs paramètres cristallins et de les comparer à ceux du complexe (±) Co $(en)_3$ $(SCN)_3$ orthorhombique. Le tableau I récapitule les caractéristiques cristallines de l'ensemble des complexes (±) Co $(en)_3$ $(SCN)_3$, (±) Cr $(en)_3$ $(SCN)_3$ et | (+) Co $(en)_3$ (−) Cr $(en)_3$ | $(SCN)_6$. La structure du thiocyanate racémique-actif orthorhombique a été résolue et fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Remise le 29 janvier 1979.

[1] A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 2069.
[2] C. BROUTY, P. SPINAT, A. WHULER et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 2153.
[3] C. BROUTY, P. SPINAT, A. WHULER et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1913.
[4] M. DELÉPINE, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 519.
[5] A. WHULER, C. BROUTY, P. SPINAT et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, B 32, 1976, p. 194.
[6] C. BROUTY, A. WHULER, P. SPINAT et P. HERPIN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2563.
[7] C. BROUTY, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1978.

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C.N.R.S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie, Tour 16, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Calcul* a priori *de constantes physiques moléculaires : amélioration du calcul de la constante d'écran en résonance magnétique nucléaire par utilisation d'une version modifiée de la méthode CNDO/S.* Note (*) de

Patrick Bernard-Moulin, Michel Rajzmann et **Guy Pouzard,** présentée par Henri Normant.

La modification des exposants intervenant dans la partie radiale des orbitales atomiques en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes, permet d'obtenir une bonne description des déplacements chimiques des atomes de ^{13}C dans un très grand nombre de molécules.

Modification of orbitals exponents as a function of electronegativities differences between bonded atoms in a molecule leads to improved C-13 *NMR chemical shifts calculated in a large number of cases.*

Nous avons montré dans un précédent mémoire [1], comment la modification des paramètres β_A^0 de la méthode CNDO/S [2] en fonction de la différence d'électronégativité entre atomes, pouvait améliorer le calcul des déplacements chimiques en RMN du ^{13}C. Cette idée a été reprise sous la même forme dans un travail très récent [3]. Nous présentons dans cette communication une approche différente qui permet une amélioration très sensible du calcul des constantes d'écran en RMN du ^{13}C. Cette méthode offre de plus l'avantage d'améliorer le calcul de grandeurs physiques très importantes pour l'expérimentateur, comme les potentiels d'ionisation moléculaires dans le modèle de Koopmans [4] et comme les composantes du tenseur d'écran en RMN dont la connaissance joue un rôle fondamental dans les processus de relaxation [5].

Méthodes de calcul. — Les calculs théoriques, *ab initio* ou « semi-empiriques », nécessitent une base d'orbitales de description. Ces orbitales sont généralement des orbitales atomiques dans lesquelles la partie radiale comprend une exponentielle $e^{-\alpha r}$, où r est la distance électron noyau. Tous les calculs montrent que l'exposant α est variable avec l'environnement de l'atome considéré dans la molécule. Pourtant dans les méthodes « semi-empiriques », on se contente la plupart du temps d'un exposant α constant pour un atome et un type d'orbitale donnés (règles de Slater, de Burns...). Dans le calcul des constantes d'écran en RMN Maciel et coll. ([6], [7]) utilisent, lors du calcul des intégrales intervenant dans ces constantes, un exposant modifié par une règle analogue à la règle de Slater. De même, Grant et coll. [8] ont essayé de rationaliser les exposants dans ces intégrales en modifiant la partie radiale des orbitales atomiques de base en fonction de la nature des liaisons entre l'atome considéré et ses voisins. Nous avons pensé généraliser le procédé en introduisant la modification des exposants directement au stade initial de la détermination des orbitales moléculaires et non pas uniquement au moment de l'évaluation des intégrales qui entrent dans le calcul des composantes du tenseur d'écran.

Pour cela, nous posons que l'exposant de la partie radiale des orbitales atomiques de base est fonction de la différence d'électronégativité qui existe entre cet atome et les atomes qui lui sont directement liés. Pour trouver une loi qui soit plausible, on part du modèle atomique de Slater dans lequel, l'énergie des orbitales, les potentiels d'ionisation atomiques I et les affinités électroniques A dépendent de $(Z_{\text{eff}}/n^*)^2$.

D'autre part, dans l'échelle d'électronégativité de Mulliken, l'électronégativité ε d'un atome varie linéairement avec le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique, de sorte que

$$\varepsilon = a\,\mathrm{I} + b\,\mathrm{A}.$$

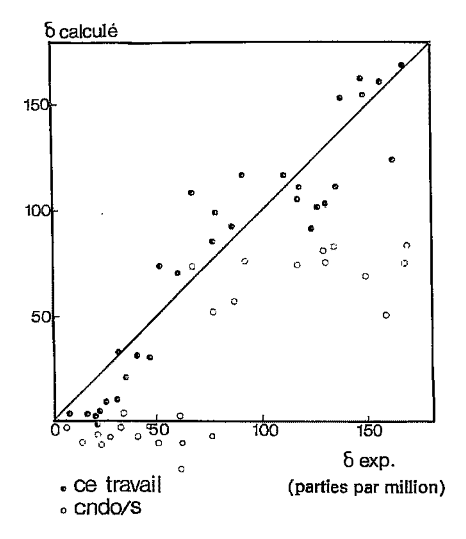
Nous avons donc posé, *a priori*, que l'électronégativité devait varier comme

$$\alpha^2 = (Z_{eff}/n^*)^2$$

et nous avons choisi une loi de variation de la forme

$$\alpha_A = \alpha_{A0}^2 \left(1 - \lambda \sum_i \frac{\Delta\varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right),$$

où α_{A0} caractérise l'état d'hybridation de l'atome A étudié, et λ son environnement dans la molécule. $\Delta\varepsilon_i$ est la différence d'électronégativité entre A et les atomes i qui lui sont attachés, ε_i étant l'électronégativité de l'atome i attaché à A. D'après la relation qui détermine α_A, lorsque $\Delta\varepsilon_i = 0$, on retrouve la valeur de l'exposant atomique dans une molécule.



Déplacements chimiques calculés en fonction des déplacements expérimentaux, exprimés en parties par million par rapport à CH_4 et comptés posivitivement vers les champs faibles.

Lorsque l'atome A est entouré par des atomes plus électronégatifs, ses orbitales se dépeuplent en électrons et l'exposant orbital a tendance à augmenter. L'échelle d'électronégativité que nous avons utilisée dans ce travail est celle donnée par Jaffé [9]. Les paramètres α_{A0} sont déterminés en fonction de l'état d'hybridation de l'atome et tient compte du fait que les calculs *ab initio* montrent que l'exposant α est toujours supérieur dans une molécule, par rapport à sa valeur dans l'atome isolé, tel qu'il est donné par les règles de Slater. Pour l'atome de C cette remarque conduit à prendre $\alpha_{A0} > 1,625$, ce qui conduit à des valeurs calculées en meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Les paramètres λ sont ajustés pour obtenir des déplacements chimiques en accord avec quelques composés modèles. Les autres hypothèses de calcul des tenseurs d'écran sont celles du modèle développé par Saïka et Slichter [10].

Résultats. — Le tableau donne la première série de résultats obtenus pour la constante d'écran par utilisation de notre méthode. Ils sont comparés aux résultats fournis par la méthode CNDO/S conventionnelle et aux résultats de déplacements chimiques expérimentaux (à proprement parler, ces derniers ne représentent pas des différences entre constantes d'écran). Il apparaît très clairement que cette méthode donne une description beaucoup plus correcte des résultats expérimentaux, en ce qui concerne les déplacements chimiques du ^{13}C. Par ailleurs une première analyse des premiers potentiels d'ionisation moléculaires, sur la base du théorème de Koopmans, montre une amélioration moyenne des potentiels calculés de l'ordre de 0,3 eV par rapport aux potentiels obtenus avec la méthode CNDO/S. Enfin, une modification du même type pour l'atome de phosphore nous a permis d'obtenir des premiers résultats très encourageants pour la détermination de l'anisotropie du tenseur d'écran de cet atome.

Tableau

Déplacements chimiques calculés ($\sigma_A - \sigma_{ref}$) et expérimentaux pour le ^{13}C, comptés positivement vers les champs faibles par rapport à CH_4

Molécule	CNDO/S	Ce travail	Expérience	Réf.
CH_4	0	0	0	
CH_3-CH_3	− 4	+ 3	+ 8	[11]
$^*CH_3-CH_2-CH_3$	− 9,4	+ 6	+ 17,7	–
$CH_3-^*CH_2-CH_3$	− 4,3	+ 12,2	+ 18,2	–
CH_3-NH_2	− 2	+ 33,2	+ 30,6	[12]
CH_3-OH	− 10	+ 76,4	+ 50,1	[13]
CH_3F	− 7,3	+ 100	+ 77,5	[14]
CH_3-O-CH_3	− 20	+ 58,9	+ 61,6	[15]
$CH_3-^*CH_2-OH$	− 10	+ 72,6	+ 72,6	[16]
$CH_3-^*CH_2-NH_2$	− 6	+ 33,2	+ 39,2	[17]
$^*CH_3-CH_2-NH_2$	− 4	+ 0,7	+ 21,3	[17]
$^*CH_3-CH_2-OH$	− 2,5	+ 4,6	+ 20,2	[16]
$CH_2=CH_2$	+ 81,6	+ 126,3	+ 125	[12]
$^*CH_2=CH-CH_3$	+ 74,8	+ 107	+ 117,3	[12]
$CH_2=^*CH-CH_3$	+ 83,3	+ 112	+ 135,4	[12]
$^*CH_2=CHF$	+ 77,5	+ 118,4	+ 91,1	[18]
$CH_2=^*CHF$	+ 69,7	+ 157,5	+ 135,4	[18]
$CHF=CHF$ (*cis*)		+ 155	+ 138,5	–
$CHF=CHF$ (*trans*)		+ 164	+ 146	–
$^*CH_2=CF_2$	+ 74,1	+ 110	+ 66,5	–
$CH_2=^*CF_2$	+ 50,1	+ 125	+ 163,6	–
$H-^*CHO$	+ 135	+ 205,8	+ 196,8	–
CH_3-^*CHO	+ 117	+ 178,6	+ 202,6	[19]
NH_2-CHO	+ 84,6	+ 163,8	+ 167,5	[20]
$HO-CHO$	+ 74	+ 170,8	+ 168,5	[21]

Il apparaît également, à l'étude du tableau, que la prise en compte des seuls atomes liés à l'atome A étudié n'est sans doute pas suffisante, ce qui expliquerait le mauvais accord avec les données expérimentales dans les cas de groupes méthyle attachés à un carbone portant lui-même des atomes plus électronégatifs. L'introduction de cette correction sera faite dans une étape ultérieure.

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 22 janvier 1979.

[1] M. Rajzmann et G. Pouzard, *Org. Magn. Reson.*, 8, 1974, p. 271.
[2] J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807.
[3] S. P. Bhattacharyya, *Ind. J. Chem.*, 16 A, 1978, p. 4.
[4] T. Koopmans, *Physica*, 1, 1934, p. 104.
[5] L. G. Werbelow, A. Thevand et G. Pouzard, *J. Chim. Phys.*, (à paraître).
[6] G. E. Maciel, J. W. MacIver Jr. et P. D. Ellis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 4069.
[7] G. E. Maciel, J. L. Dallas, R. L. Elliot et H. C. Dorn, *Ibid*, 95, 1973, p. 5857.
[8] D. M. Grant, A. B. Strong et D. Ikenberry, *J. Magn. Res.*, 9, 1973, p. 145.
[9] H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
[10] A. Saika et C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 26.
[11] D. M. Grant et E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2984.
[12] J. B. Stothers, *C-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, 1972.
[13] G. Stavisky et K. Namihawa, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2430.
[14] H. Spiesecke et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722.
[15] E. Lippmaa et T. Pehk, *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keem. Geol.*, 17, 1968, p. 210.
[16] J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz et H. J. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1338.
[17] T. D. Brown, *Ph. D. Thesis*, University of Utah, 1965.
[18] L. M. Jackman et D. P. Kelly, *J. Chem. Soc. B*, 1970, p. 102.
[19] R. Ditchfield et P. D. Ellis, *Chem. Phys. Lett.*, 17, 1972, p. 342.
[20] G. E. Maciel et D. A. Beatty, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 392.
[21] R. Hagen et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4504.

Chimie organique, Méthodes spectroscopiques,
U.E.R. de Chimie, Saint-Jérôme, Université de Provence, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'ylures d'azométhine à quelques dérivés indéniques et dihydronaphtaléniques substitués. Orientation et stéréochimie de la réaction.* Note (*),

de **Joël Vebrel, Ernest Cerutti** et **Robert Carrié,** présentée par Henri Normant.

Les ylures d'azométhine résultant de l'ouverture thermique de deux aziridines s'additionnent aux composés **1** ou **2** et conduisent à des pyrrolidines. La réaction est régiospécifique mais avec les dipolarophiles pour lesquels A = H, $B = CO_2CH_3$, le sens de l'orientation est apparemment anormal. Une induction asymétrique est mise en évidence lors de la cycloaddition aux dérivés dihydronaphtaléniques **2** substitués (R^1 ou $R^2 \neq H$).

The azomethine ylids resulting from the thermal ring opening of two aziridines react with compounds **1** *or* **2** *and lead to pyrrolidines. The reaction is regiospecific but, when A = H and $B = CO_2CH_3$, the orientation of the cycloaddition is apparently abnormal. During the cycloaddition to substituted dihydronaphtalenes* **2** *(R^1 or $R^2 \neq H$) an asymmetric induction is observed.*

Dans le cadre de recherches sur la stéréochimie de la cycloaddition dipolaire-1.3 et en particulier de l'induction asymétrique, l'addition aux composés **1** et **2** [1] des ylures d'azométhine **3** en équilibre avec les aziridines correspondantes **4** a été étudiée.

1 — A — B — 2 — R^2 — R^1 — A — B

1 *a*, $A = COOCH_3$, B = H; *b* A = H, $B = COOCH_3$;
2 *a*, $A = COOCH_3$, $B = R_1 = R_2 = H$; *b* $B = COOCH_3$, $A = R_1 = R_2 = H$;
c, $A = COOCH_3$, $R_1 = CH_3$ $B = R_2 = H$; *d* $A = COOH_3$, $R_2 = CH_3$, $B = R_1 = H$;
e, A = CN, $B = R_1 = R_2 = H$.

4 — $RCH—C(COOCH_3)_2$, N, C_6H_5 — Δ ⇌ — $RCH \overset{4e}{\cdots} C(COOCH_3)_2$, N, C_6H_5 — 3

3 et **4** *a*, $R = C_6H_5H$; *b* $R = COOCH_3$.

Les ylures d'azométhine résultent de l'ouverture thermique des aziridines elles mêmes obtenues à partir des triazolines correspondantes ([2], [3]). Les cycloadditions sont conduites sous azote à reflux du xylène (**3** *b*) ou du mésitylène (**3** *a*). Les durées de réaction varient de 36 à 72 h :

1° **3** *a* réagit avec **1** *a*, **2** *a* et **2** *e*, **3** *b* s'additionne à **1** *a* et **2** *a*. Les pyrrolidines **5** à **9** sont obtenues avec des rendements pratiquement quantitatifs.

$(CH_2)_n$ — A — H — 4 — 5 — C_6H_5 — 3 — 2 — 1 — H — N — C_6H_5 — H_3CO_2C — CO_2CH_3

$(CH_2)_n$ — CO_2CH_3 — H — 4 — 5 — CO_2CH_3 — 3 — 2 — 1 — H — N — C_6H_5 — H_3CO_2C — CO_2CH_3

5, $n = 1$, $A = COOCH_3$, F 188°, **8**, $n = 1$, F 162°,
6, $n = 2$, $A = COOCH_3$, F 162-163°, **9**, $n = 2$, F 129°,
7, $n = 2$, A = CN, F 187°.

La structure des produits de cycloaddition est établie à l'aide de la RMN.

Les caractéristiques des composés **5** à **9** figurent dans le tableau I [$CDCl_3$, $\delta . 10^6$/TMS].

TABLEAU I

N°	H_3 et H_5		COOCH$_3$		
5...........	5.20	(*)	4,04	3,08	3,00
6...........	5,36	5,02	3,92	3,10 (**)	
7...........	5,02	4,96	3,84	3,04	
8...........	5,06	4,92	3,80	3,60 (**)	2,92
9...........	5,30	4,68	3,81	3,67 (**)	3,10

(*) Dans C_6D_6 : 5,44 et 5,28.
(**) Deux singulets confondus.

(*a*) *La réaction est régiospécifique.* — Les protons du cycle pyrrolidinique ne sont pas couplés et le carbone le plus nucléophile de l'ylure se lie au carbone électrophile du dipolarophile ([4], [5]).

(*b*) Les déplacements chimiques des protons des groupements ester de **5**, **6** et **7** permettent d'établir la configuration relative des carbones 4 et 5 (blindage des groupements ester par un phényle en *cis* [6]). La cycloaddition étant stéréospécifique, la stéréochimie des composés **5** et **6** est complètement établie. On remarque que *le composé le moins stable est obtenu* (A et C_6H_5 en *cis*).

2° L'addition de **1** *b* à **3** *a* et **3** *b* d'une part et de **2** *b* à **3** *b* d'autre part donne les pyrrolidines **10, 11** et **12** avec des rendements quantitatifs.

10, $n = 1$, $R = C_6H_5$, F 201°.
11, $n = 1$, $R = COOCH_3$, F 134°.
12, $n = 2$, $R = COOCH_3$, F 125°.

Les protons H_5 des composés **10** à **12** se caractérisent par un doublet ($CDCl_3$, $\delta . 10^6$, J en Hertz) :

10 (4.97 ; J = 6,0) ; **11** (4.55 ; J = 6,1) ; **12** (4,69 ; J = 3.9).

3° L'addition de **3** *a* à **2** *c* donne très majoritairement (> 90 %) une pyrrolidine à laquelle nous avons attribué la structure **13**. Elle cristallise du milieu réactionnel (F 156°) et ses caractéristiques RMN essentielles ($CDCl_3$) sont les suivantes : 5,32 et 5,40 (2 s, H_3 et H_5) ; 2,86, 3,07, 4,03 (3 s, CO_2CH_3).

13

La configuration du carbone portant le groupement méthyle demande une confirmation ultérieure. Logiquement le dipôle approche le dipolarophile du côté le moins encombré, ce qui suggère la structure **13** (le méthyle et l'ester lié au C_4 sont en *cis*).

4° L'addition de **3** *a* à **2** *d* conduit au mélange des pyrrolidines **14** et **15**.

14 65 %

15 35 %

La pyrrolidine **14** est isolée (F 155°), son épimère est caractérisé à l'aide de la RMN. Les caractéristiques de RMN ($CDCl_3$) des composés **14** et **15** figurent au tableau II.

TABLEAU II

	H_3	H_5	$COOCH_3$			CH_3	
14..........	5,17 (s)	5,35 (s)	4,00	3,11	2,88	1,31 (d)	(J = 7,1)
15..........	5,56 (s)	5,89 (s)	3,51	3,18	3,15	1,24 (d)	(J = 7,1)

Les deux composés **14** et **15** sont épimères au niveau du carbone cyclique portant le substituant méthyle. Dans l'attente d'autre confirmation, il est logique d'attribuer à l'isomère prépondérant la structure **14** (CH_3 en *cis* du $COOCH_3$ lié au C_4).

CONCLUSION. — L'étude précédente met en évidence les faits essentiels suivants :

(*a*) Les composés indéniques et dihydronaphtaléniques additionnent les ylures d'azométhine et conduisent aux pyrrolidines attendues.

(*b*) La réaction est régiospécifique. L'orientation observée avec les composés **1** *b* et **2** *b* n'est pas celle attendue à partir de la seule considération des orbitales frontières ([4], [5]). Nous nous intéressons actuellement à ce problème.

(*c*) Avec **1** *a*, **2** *a*, **2** *c* et **2** *d*, on constate que le produit thermodynamiquement le moins stable est obtenu (CO_2CH_3 et C_6H_5 liés respectivement à C_4 et C_5 sont en position *cis*).

(*d*) L'induction asymétrique se manifeste. Elle est plus marquée avec **2** *c* comparativement à **2** *d* pour lequel le méthyle substituant le cycle est plus éloigné du site réactionnel.

La réactivité vis-à-vis de l'ylure **3** *a* croît dans l'ordre **2** *c* < **2** *d* < **2** *a*.

Nous généralisons cette étude tant sur le plan expérimental que théorique.

(*) Remise le 26 février 1979.

[1] La synthèse de ces composés fera l'objet d'une prochaine publication.
[2] F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4119.
[3] M. VAULTIER, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1977.
[4] K. N. HOUK, *Accounts Chem., Res.*, 8, 1975, p. 361 et réf. citées.
[5] H. BENHAOUA, F. TEXIER, P. GUENOT, J. MARTELLI et R. CARRIÉ, *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 153.
[6] F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 310 et réf. citées.

J. V. et E. C. : *Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté*, 25030 *Besançon Cedex* ;

R. C. : *Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, E.R.A.* n° 389, *Université de Rennes*, 35042 *Rennes Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constituants amers de* Castela Tweedii (*Simaroubaceae*). *Structure d'un nouveau quassinoïde, la Castelanone*. Note (*) de **Judith Polonsky, Zoia Varon** et **Edouardo Soler,** présentée par Alain Horeau.

Isolement à partir des écorces de racines de *Castela Tweedii* (Simaroubaceae) de deux quassinoïdes. L'un s'est révélé identique à la glaucarubolone (I); l'autre est un nouveau quassinoïde, appelé Castelanone, auquel la structure (II) est attribuée.

Isolation of two quassinoids from the root bark of Castela Tweedii (*Simaroubaceae*). *One has been found to be identical with glaucarubolone (I), the second, termed castelanone, is a new quassinoid, and has been shown to have structure (II).*

Plusieurs quassinoïdes [1] (constituants amers des Simaroubaceae) présentent d'intéressantes propriétés antileucémiques et cytotoxiques ([2], [3], [4]). En poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous avons étudié les quassinoïdes de *Castela Tweedii* Planch., Simaroubaceae qui, jusqu'à présent, n'a fait l'objet d'aucun travail chimique.

I : R = H

II : R = $COCH_2-CH(CH_3)_2$

V : R = $COC(CH_3)(OH)CH_2CH_3$

VI : R = CH_2OAc

III

IV

Dans cette Note nous décrivons l'isolement de deux quassinoïdes et les résultats qui permettent de leur attribuer les structures (I) et (II).

Les écorces des racines (90 g) préalablement dégraissées à l'hexane sont extraites à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Les extraits aqueux concentrés sous pression réduite sont épuisés, en continu, par du chloroforme. Plusieurs chromatographies de l'extrait chloroformique (440 mg) sur colonnes d'acide silicique-célite (3 : 2) permettent d'isoler deux composés cristallisés. Le composé le plus polaire (120 mg), F 257-258° (ultraviolet : λ_{max} 239 nm; log ε = 4,01) a pour formule $C_{20}H_{26}O_8$ ($M^{+\cdot}$ à *m/e* 394). Il s'est révélé

identique à la glaucarubolone (I), isolée antérieurement de diverses Simaroubaceae [1]. L'identité ressort de la comparaison directe avec un échantillon authentique (identité des spectres infrarouges, de masse et de RMN).

Le composé le moins polaire (11 mg), F 237-239°, $(\alpha)_D +46,6°$ (c = 0,15; $CHCl_3$) est un nouveau quassinoïde que nous appelons *Castelanone* et pour lequel nous proposons la structure (II). Sa formule brute $C_{25}H_{34}O_9$ ressort de son spectre de masse à haute résolution ($M^{+\cdot}$ 478,221 3). Le cycle A de la castelanone possède un groupement α-cétol conjugué comme le montre son spectre ultraviolet (λ_{max} 239 nm; log ε = 4,08) et son

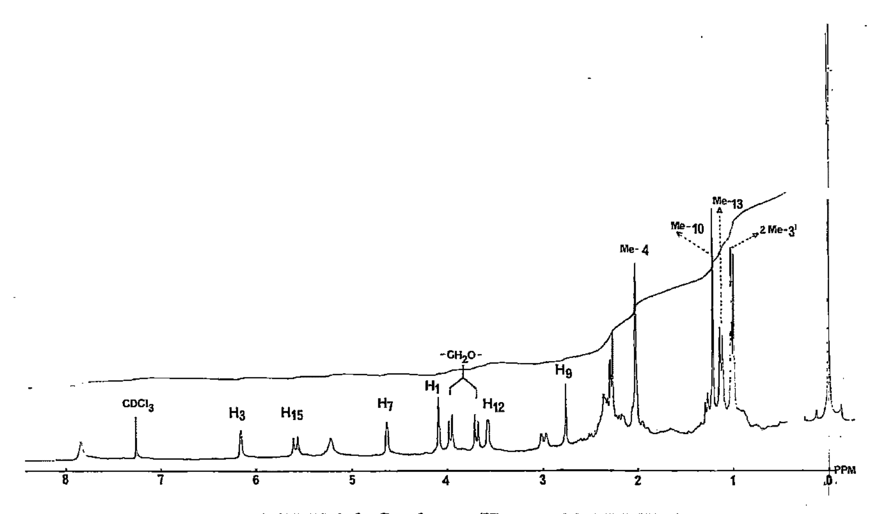


Fig. 1. — Spectre de RMN de la Castelanone (II), mesuré à 250 MHz dans $CDCl_3$.

spectre de ^{1}H-RMN (*fig.* 1) (H_3 à $6,15.10^{-6}$; H_1 à $4,08.10^{-6}$ et méthyle vinylique à $2,02.10^{-6}$). Son spectre de masse révèle des fragments à *m/e* 151,076 6 ($C_9H_{11}O_2$) et à *m/e* 247,097 4 ($C_{14}H_{15}O_4$) attribuables aux ions (III) et (IV), caractéristiques de la fragmentation des quassinoïdes possédant un tel cycle A et un hémiacétal-11,30 dans le cycle C [5]. On observe également des ions dus à la présence du groupement pentanoyle : à *m/e* 394,162 3 (M^+—C_5H_8O), *m/e* 376,149 3 (M^+—$C_5H_{10}O_2$), *m/e* 85,066 1 (C_5H_9O) et *m/e* 57,071 4 (C_4H_9). Les données de la RMN du proton (*fig.* 1) montrent clairement que c'est l'acide isovalérique qui estérifie l'hydroxyle en C-15 : présence d'un groupement —CH $(CH_3)_2$ (doublet, 6 H, centré à $1,0.10^{-6}$; J = 6 Hz) et d'un doublet (1 H) à champ faible ($5,58.10^{-6}$; J = 11 Hz) caractéristique du proton H-15 géminé avec un groupement acyle [6]. Le spectre de RMN est par ailleurs très semblable à celui de la glaucarubinone (V) et présente notamment les signaux suivants : à δ $1,12.10^{-6}$ (d, J = 6,8 Hz, 13-CH_3), δ $1,21.10^{-6}$ (s, 10-CH_3), δ $2,75.10^{-6}$ (s, H-9), $3,57.10^{-6}$ (d, J = 3 Hz, H-12), $4,63.10^{-6}$ (m, H-7); le système AB (d, 1 H à $3,68.10^{-6}$ et d, 1 H à $3,95.10^{-6}$, J = 9 Hz) est caractéristique du groupement —CH_2O— engagé dans la fonction hémiacétal-11,30.

L'ensemble des résultats obtenu par l'interprétation des spectres de masse à haute résolution et de ^{1}H-RMN à 250 MHz conduit à proposer la structure (II) pour la castelanone qui est ainsi l'isovalérate-15 glaucarubolone.

Notons que le tétraacétate de l'isovalérate-15 glaucarubol (VI) avait été isolé à partir d'un extrait, préalablement acétylé, de *Castela Nicholsoni* Hook [7].

Plusieurs C-15 esters de la glaucarubolone possèdent une activité antinéoplasique importante [3], l'étude de celle de la castelanone est en cours.

(*) Remise le 12 février 1979.

[1] J. POLONSKY, *Forstchr. Chem. Org. Naturst.*, 30, 1973, p. 101.
[2] S. M. KUPCHAN, R. W. BRITTON, J. A. LACADIE, M. F. ZIEGLER et C. W. SIGEL, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 648.
[3] J. POLONSKY, Z. VARON, H. JACQUEMIN et G. R. PETTIT, *Experientia*, 34, 1978, p. 1122.
[4] M. E. WALL et M. C. WANI, *J. Med. Chem.*, 21, 1978, p. 1186.
[5] J. L. FOURREY, B. C. DAS et J. POLONSKY, *Org. Mass. Spectrom.*, 1, 1968, p. 819.
[6] A. GAUDEMER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1676.
[7] W. STOCKLIN et T. A. GEISSAN, *Phytochemistry*, 9, 1970, p. 1887.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., 91190 *Gif-sur-Yvette*.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 288

JANVIER-FÉVRIER 1979

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

Électrochimie

Spectrochimie

Spectrochimie moléculaire

Chimie du solide

Chimie macromoléculaire

Physicochimie macromoléculaire

Chimie de coordination

Chimie théorique

Chimie quantique

Chimie organique structurale

Cristallochimie

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie organique

Catalyse hétérogène

Chimie végétale

II. — AUTEURS

CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE. — *Chromatographie liquide par perméation de gel de l'α-chymotrypsine.* Note (*) de **Fawzia Boudah, Saïd Sebih, Moulay-Hassane Guermouche**, présentée par Gaston Charlot.

Une méthode de chromatographie liquide par perméation de gel de l'α-chymotrypsine est présentée. Elle consiste en l'utilisation de colonnes de « Microbondagel » et une solution acqueuse de lauryl sulfate de sodium à 1 % en poids comme phase mobile. Elle est d'un emploi facile avec une sensibilité convenable. Elle permet en outre de contrôler rapidement la pureté de l'enzyme en donnant une séparation satisfaisante entre l'α-chymotrypsine et ses impuretés.

A gel permeation chromatographic method of the α-chymotrypsine is presented. The stationnary phase is "Microbondagel" columns and the mobile phase is an aqueous solution of sodium lauryl sulfate at 1% by weight. This technique is easy with a convenient sensitivity. It gives a quick control of the enzyme purity with a satisfaying resolution between the α-chymotrypsin and its impurities.

Les chymotrypsines forment un groupe d'enzymes protéolytiques du suc pancréatique. Elles sont produites par les cellules du pancréas sous la forme de chymotrypsinogènes inactifs qui sont transportés par le suc pancréatique où ils sont activés par la trypsine. Leur principale fonction est d'hydrolyser les liaisons peptidiques durant la digestion intestinale des protéines. Le suc pancréatique comporte à peu près en égales quantités deux chymotrypsinogènes A et B: le chymotrypsinogène A est transformé en π-chymotrypsine par la trypsine. En présence d'un excès de trypsine, la π-chymotrypsine donne la δ-chymotrypsine alors que, si la quantité de trypsine est faible, elle se modifie en α-chymotrypsine (I). Cette enzyme connue depuis longtemps et dont la masse molaire est voisine de 25 000 ([2], [3]) a été utilisée dans diverses préparations pharmaceutiques et notamment comme agent anti-inflammatoire. Son analyse nécessite le contrôle de son activité enzymatique en suivant la cinétique de sa réaction sur le N-acétyl tyrosinate d'éthyle par spectroscopie ultraviolette [4]. Cette activité est liée à la pureté de l'enzyme. Au cours de ce travail, nous proposons une méthode d'identification et de contrôle de la pureté de cette enzyme. Elle est basée sur la chromatographie liquide par perméation de gel sous haute pression utilisant une phase stationnaire compatible avec l'eau : le « Microbondagel ».

La chromatographie liquide par perméation de gel consiste à séparer différents solutés suivant leur taille en les éluant par un solvant à travers un gel gonflé par ce solvant. Le développement rapide de cette méthode dans l'étude des polymères nous a conduits à l'adapter pour identifier l'α-chymotrypsine en utilisant un matériau de remplissage compatible avec l'eau. Après plusieurs essais, notre choix s'est porté sur le « Microbondagel » commercialisé par « Waters Associates ». C'est une phase stationnaire pleinement poreuse à base de silice liée à des fonctions éthérées créant une surface hydrophilique. Ses particules ont une dimension de 10 μ; les colonnes employées ont une longueur de 30 cm.

Nous avons réalisé deux expériences de chromatographie liquide par perméation de gel en utilisant tout d'abord une colonne de « Microbondagel » E 300 dont les possibilités analytiques vont de 3 000 à 100 000 unités de masse molaire. L'appareil utilisé est un chromatographe liquide « Waters Associates » équipé d'une pompe « 6 000 A », d'un injecteur universel « U 6 K » et d'un détecteur ultraviolet modèle « 440 » à longueur d'onde fixe égale à 254 nm. Le solvant employé est une solution de lauryl sulfate de sodium à 1 % en poids dans l'eau. Le débit est de 1 ml/mn, la pression de 70 bar,

L'α-chymotrypsine peut être solubilisée dans l'eau ou dans le solvant d'élution avant l'injection dans le chromatographe. Le temps de rétention obtenu est de 1,7 mn. Le schéma 1 donne l'allure du chromatogramme obtenu où nous distinguons plusieurs pics. Le plus important correspond à l'α-chymotrypsine et les autres pics aux impuretés contenues dans l'enzyme. Cependant, une mauvaise résolution est observée que nous avons attribué à une perméation insuffisante de l'enzyme. En effet le volume poreux total de la colonne est de 1,2 ml correspondant à un temps de 1,2 mn à un débit de 1 ml/mn et le temps de rétention de l'α-chymotrypsine est de 1,7 mn.

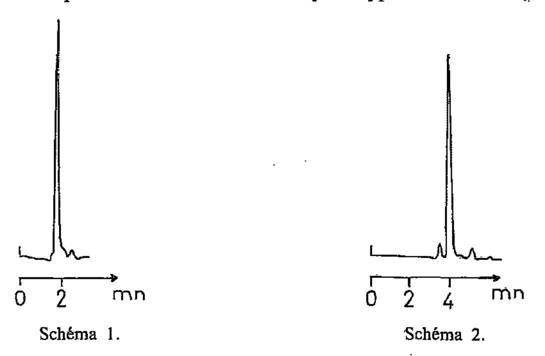


Schéma 1. Schéma 2.

Schéma 1. — Perméation de l'α-chymotrypsine sur « Microbondagel E 300 ».
Schéma 2. — Perméation de l'α-chymotrypsine sur « Microbondagel E 125 » + « Microbondagel E 500 ».

Afin d'augmenter la résolution de notre système chromatographique, nous avons réalisé une deuxième expérience en montant en série deux colonnes :

— une première colonne de « Microbondagel » E 500 dont les possibilités analytiques vont de 5 000 à 500 000 unités de masse molaire;

— une deuxième colonne de « Microbondagel » E 125 permettant la séparation de composés ayant une masse molaire comprise entre 2 000 et 50 000 unités de masse molaire.

Nous avons maintenu les autres conditions chromatographiques identiques à celles de la première expérience.

Le temps de rétention obtenu pour l'α-chymotrypsine est alors de 4 mn. Le chromatogramme correspondant est illustré par le schéma 2. Il montre une résolution satisfaisante entre l'α-chymotrypsine et ses impuretés.

Nous avons ensuite étalonné la réponse du détecteur ultraviolet à 254 nm en fonction de la quantité d'α-chymotrypsine injectée dans le chromatographe. Une bonne linéarité est observée jusqu'à une quantité de 70 µg d'α-chymotrypsine comme le montre le schéma 3. Le seuil limite de détection est de l'ordre de 1 µg. Cependant, cette méthode ne pourra s'appliquer à une analyse quantitative de l'α-chymotrypsine qu'après avoir mesuré l'activité enzymatique en présence de la solution de lauryl sulfate.

D'autre part, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement de la trypsine dans notre système d'analyse car la présence de cette enzyme comme impureté rend impossible certaines des propriétés thérapeutiques de l'α-chymotrypsine. La trypsine a une masse molaire voisine de celle de l'α-chymotrypsine; notre technique de chromatographie par perméation de gel sépare les molécules suivant leur taille qui est liée en premier lieu à leur masse molaire, il sera en conséquence difficile de séparer les deux enzymes

sur une seule colonne par exemple. La séparation sur nos deux colonnes de « Microbondagel E 500 et E 125 » est illustrée sur le schéma 4 et n'est pas entièrement satisfaisante. Pour achever entièrement la séparation il faudrait augmenter le volume du gel et ceci n'est possible qu'en utilisant en série plusieurs colonnes de « Microbondagel ».

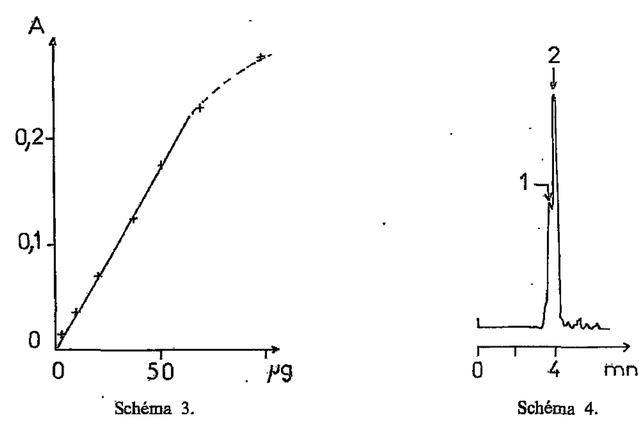


Schéma 3. — Réponse du détecteur UV 254 en fonction de la quantité d'α-chymotrypsine injectée (A, absorption).
Schéma 4. — Perméation d'un mélange de trypsine (1) et d'α-chymotrypsine (2).

Ainsi donc, la chromatographie liquide sous pression par perméation de gel est assez adaptée pour le contrôle de la pureté de l'α-chymotrypsine. Elle est facile d'emploi, résolutive et sensible. Une sensibilité plus grande sera obtenue en utilisant un détecteur ultraviolet à 280 nm. D'autre part, la séparation complète de l'α-chymotrypsine et de la trypsine sera complète avec l'utilisation en série de plusieurs colonnes de « Microbondagel ».

Dans un prochain travail, nous envisageons de mesurer l'activité enzymatique de l'α-chymotrypsine en présence de la solution aqueuse de lauryl sulfate de sodium pour appliquer notre méthode à une analyse quantitative de l'enzyme. Nous nous proposons aussi de comparer la chromatographie liquide par perméation de gel de l'α-chymotrypsine à deux autres techniques précises d'analyse des enzymes. Il s'agit de l'électrophorèse sur gel et de l'électrofocalisation sur acrylamide utilisant des ampholytes.

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 5 mars 1979.

[1] L. Lakowski, *Methods Enzymol.*, 2, n° 8, 1955.
[2] E. T. McGuiness, *J. Chem. Ed.*, 58, n° 826, 1973.
[3] P. Karlsen, *Introduction to Modern Biochemistry*, p. 169, Acad. Press, 1975.
[4] *U. S. Pharmacopoeia*, 1975, p. 94.

O.N.R.S. projet 76/AA/03/01,
Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Université d'Alger,
2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Interactions des ions cuivriques avec quelques oligomères de l'acide α-L-glutamique.* Note (*) de **Lucienne Mosoni** et **Michelle Petit-Ramel**, présentée par Georges Champetier.

Quatre oligomères (degré de polymérisation DP : 1, 2, 3, 6) de l'acide α-L-glutamique ont été étudiés en milieu 0,1 M ($NaClO_4$) à 25°C par des techniques potentiométriques. Le traitement des données a été conduit parallèlement à l'aide de méthodes adaptées d'une part aux acides carboxyliques simples (pit-mapping), d'autre part aux polymères (méthodes de Gregor et de Marinsky). Pour chaque oligomère, les auteurs ont déterminé les constantes de dissociation (tableau I) et les constantes de stabilité des complexes formés (tableau II). L'accroissement progressif de ces constantes semble directement lié à l'énergie d'interaction et l'analogie de comportement avec les polymères de la même famille a été recherchée à partir de DP 6.

Four oligomers (polymerization degree DP=1, 2, 3, 6) of the α-L-glutamic acid have been studied in 0.1 M ($NaClO_4$) at 25°C, by means of petentiometric measurements. The treatements of the data were simultaneously analyzed with methods used for simple carboxylic acids (pit-mapping) and for polymers (Gregor's and Marinsky's methods). Dissociation constants (Table I) and stability constants of the complexes (Table II) have been calculated for each oligomer. The gradual increase of these constants, corresponding to the association Cu^{2+}-oligomers which is in direct correlation with the energy of interaction is shown. The analogy of behavior with the polymers has been researched with the DP 6 oligomer.

Avant d'aborder la complexation par l'acide α-L-polyglutamique de degré de polymérisation 300, il nous a semblé nécessaire d'examiner le pouvoir complexant des oligomères de même motif et de degré de polymérisation croissant pour déterminer le degré de polymérisation à partir duquel on peut traiter analytiquement un oligomère comme une petite molécule (H_qL) ou comme un polymère $(HA)_q$. Ceci se retrouve être en liaison directe avec certaines transformations de structure du polymère (hélice — chaîne étirée par exemple) qui n'apparaissent qu'à un degré de polymérisation assez élevé (DP > 10) [1].

MODE OPÉRATOIRE. — Les références bibliographiques ([2], [3], [4]) font apparaître des divergences non négligeables aussi bien dans l'évaluation des constantes de protonation de l'acide α-L-glutamique que dans les constantes de stabilité des complexes formés avec les ions cuivriques. Nous avons donc repris leur détermination, bien que ce motif structural, pour des raisons évidentes d'arrangement atomique, ne constitue pas le monomère convenable

$$\begin{array}{c} H_2N-CH-COOH \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ {}^{\gamma}COOH \end{array}$$

Dans nos conditions expérimentales il donne naissance aux espèces MHA, MA et MA_2 dont les constantes de stabilité sont données dans le tableau II, à titre comparatif. La présence du groupement α-aminoacide, augmentant le pouvoir complexant, masque la coordination du cuivre par les groupements carboxylates γ des chaînes latérales.

La fonction α-aminoacide a pu être bloquée dans des molécules synthétisées par A. Domard [5] (Cermav, Grenoble) de formule générale

$$\begin{array}{c} CH_3-CO\left[NH-CH-CO\right]_nNH-CH_2-CH_3 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

avec $1 \leqq n \leqq 50$.

L'insolubilité dans l'eau de la forme acide des oligomères apparaît dès le degré de polymérisation 4. Au-delà, il faut passer par l'intermédiaire du sel de sodium soluble, élué sur résine « Amberlite » IR-120 H pour régénérer les solutions acides correspondantes.

EXPLOITATION DES MESURES. — Dans un premier temps, nous avons comparé les constantes de dissociation de l'acide L-glutamique avec celles des premiers oligomères de l'acide α-L-glutamique considérés soit comme acides carboxyliques H_qL ou comme petits polymères $(HA)_q$. Dans ce dernier cas, on définit en particulier une constante de dissociation intrinsèque K_0, à densité de charge nulle ($\alpha=0$).

Lors de l'addition d'une base, la dissociation des groupements carboxyliques est caractérisée par leur degré d'ionisation moyen

$$\alpha=\frac{[\text{Base}]+h-oh}{C_A},$$

h et oh étant les concentrations libres en protons et ions hydroxyde; C_A est la concentration des groupements carboxyliques.

Si K_A est la constante de dissociation apparente, a, la concentration libre en résidu, et [A] la concentration en acide non dissocié

$$K_A=\frac{h.a}{[HA]}=h.\frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Alors que pour un monoacide K_A reste inchangée lorsque α varie, pour un polyacide, K_A est une fonction de α telle que

$$pK_A=pK_0+p\,\Delta K\,(\alpha)$$

Dans un deuxième temps, la complexation par les ions cuivriques a été traitée parallèlement en appliquant deux modes de calcul différents :

1. une méthode d'affinement par « pit-mapping » [6] sur le nombre moyen, $\overline{q}$, de protons neutralisables de la petite molécule H_6L. Cette méthode s'applique de manière classique aux acides présentant un ou plusieurs groupements carboxylates (jusqu'à six inclus dans notre cas). Elle est fondée sur la comparaison des quantités $\overline{q}_{exp}$ et $\overline{q}_{calc}$, qui doivent vérifier un critère d'ajustement préalablement choisi tel que $S=\Sigma\,(\overline{q}_{exp}-\overline{q}_{calc})^2$ minimal;

2. à partir du degré de polymérisation 6, il devient presque impossible de différencier les fonctions carboxyliques. Comme pour un petit polymère $(HA)_6$ les sites étant identiques, nous supposons que les constantes de chaque type de réaction sont reliées aux seules constantes intrinsèques calculées soit par la méthode de Gregor, soit par la méthode de Marinsky.

TABLEAU I

Constantes de dissociation de l'acide α-L-glutamique et de quatre oligomères à extrémités bloquées

$$K_q=\frac{[H_{q-1}L].h}{[H_qL]},\quad \mu=0,1\ (NaClO_4).25°C$$

	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	pK_0
Acide glutamique	9,64 ($-NH_3^+$)	4,20 (γ-COOH)	2,20 (α-COOH)	–	–	–	–
Monomère	4,35	–	–	–	–	–	4,35
Dimère	4,77	4,03	–	–	–	–	»
Trimère	5,13	4,47	3,91	–	–	–	»
Hexamère	5,77	5,21	4,85	4,45	4,1	3,5	»

La méthode de Gregor [7] est une modification de la méthode de Bjerrum adaptée aux polymères et revient à évaluer un degré de formation représentant le nombre moyen de groupements carboxylates liés par ion métallique. La méthode de Marinsky [8] s'applique essentiellement à des complexes de type MA et MA_2 et en complément de la détermination protométrique, elle nécessite la connaissance simultanée de la concentration en ion métallique libre.

RÉSULTATS. — Les tableaux I et II présentent les résultats actuels.

TABLEAU II

Constantes de formation des complexes cuivriques de l'acide α-L-glutamique et de quatre oligomères à extrémités bloquées

$$\beta_{pqr} = \frac{[M_pH_qL_r]}{m^p.h^q.l^r}, \qquad \mu = 0{,}1\ (NaClO_4) - 25°C$$

log β_{pqr}

p q r	1 0 1	1 1 1	1 2 1	1 3 1	1 4 1	1 5 1	1 0 2
Acide glutamique	8,50	12,60	–	–	–	–	15,05
Monomère	1,57	–	–	–	–	–	–
Dimère	2,54	6,54	–	–	–	–	–
Trimère	3,17	7,72	11,48	–	–	–	–
Hexamère	4,76	9,93	14,68	19,0	22,8	26,4	–

CONCLUSION. — Le traitement en acide carboxylique H_6L fait apparaître une espèce ML en fin de neutralisation. Dans le domaine qui précède la neutralisation complète, le calcul, comme les données expérimentales, laisse prévoir l'existence d'espèces acides

$$MH_qL\ (0 < q < 6).$$

Les méthodes applicables au polymère $(HA)_6$ montrent qu'il se forme un complexe MA_2 où l'ion métallique est lié à deux résidus glutamiques, les autres groupements carboxyliques se neutralisant progressivement par addition de soude.

Si l'on compare les deux modes de calcul, seul le traitement en polymère met en évidence la liaison de l'ion métallique à deux groupements carboxylates. D'un point de vue purement analytique, le traitement en polyacide carboxylique H_6L est cependant plus satisfaisant car il traduit avec plus d'exactitude l'ensemble des complexes obtenus tout au long de la neutralisation.

(*) Remise le 18 décembre 1978, et acceptée, après révision, le 19 février 1979.

[1] M. RINAUDO et A. DOMARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 6360.
[2] I. NAGYPAL, A. GERGELY et E. FARKAS, *Magyar Kémiai Folyoirat*, 79, 1973, p. 303.
[3] J. H. RITSMA, G. A. WIEGERS et F. JELLINEK, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1577.
[4] M. H. T. NYBERG et M. CEFOLA, *Arch. Biochem. Biophys.*, 111, 1965, p. 321.
[5] M. RINAUDO et A. DOMARD, *Biopolymers*, 14, 1975, p. 2035.
[6] R. P. MARTIN et L. MOSONI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2917.
[7] H. P. GREGOR, L. LUTTINGER et E. LOEBL, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 34.
[8] J. A. MARINSKY, *Coord. Chem. Rev.*, 19, 1976, p. 125.

Laboratoire de Chimie minérale I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de l'acide phénylacétique et de ses esters à la double liaison azirinique.* Note (*) de **Blagoy Blagoev** et **Snejana Novkova**, présentée par Henri Normant.

L'interaction des esters α-bromophénylacétiques et de la diméthyl-3.3 phényl-2 azirine en présence de zinc à basse température donne des β-aziridino esters. Dans ce cas la réaction de Reformatsky divisée en deux étapes n'a pas lieu. Par contre, la réaction d'Ivanov entre le magnésien de l'acide phénylacétique et la même azirine mène au β-aziridino acide qui se transforme aisément en deux lactones.

The interaction between α-bromophenylacetates and 3,3-dimethyl-2-phenylazirine in the presence of zinc at low temperatures gives β-aziridino esters. In this case the two stage reaction of Reformatsky does not take place. The Ivanov reaction between the magnesium reagent of phenylacetic acid and the same azirine affords a β-aziridino acid which easily cyclizes to two lactones.

Les réactifs de Grignard s'additionnent aux azirines ([1], [2]) et récemment Laurent et coll. ont effectué la réaction de Reformatsky avec quelques esters aliphatiques α-bromés et la diméthyl-3.3 phényl-2 azirine **1** [3]. Nous avons fait réagir l'azirine **1** avec deux esters α-bromo-phénylacétiques choisis en vue de pouvoir comparer le résultat avec nos études précédentes sur la réaction de Reformatsky avec le benzaldéhyde [4]. Au reflux du toluène ou du tétrahydrofuranne (2 h) en présence de zinc, il se forme uniquement la pyrrolinone **3** (40 %) identique à celle obtenue à partir de la même azirine et le phénylacétate d'éthyle à l'aide de l'hydrure de sodium [5].

Il était logique de supposer que par abaissement de la température réactionnelle l'ouverture du cycle aziridinique dans le produit intermédiaire peut être retardée. En effet

Ph-CHBr-COOR + **1** —(Zn)→ **2** + **3**

a, R = CH_3
b, R = t − C_4H_9

nous avons isolé dans le méthylal, après 6 h à 40°, les aziridino esters **2** *a* (42 %, F 68-69°) et **2** *b* (37 %, F 75-76°), tandis que la quantité de **3** ne dépassait pas 5 %. La structure des esters est déterminée par analyse, spectroscopies infrarouge et RMN. Il est à noter qu'un seul diastéréoisomère de **2** *a*, resp. de **2** *b*, a été trouvé dans le mélange, ce qui coïncide avec le cas de l'addition du bromopropionate d'éthyle [3]. La réaction à 0°, sans variation des autres conditions, donne la même stéréochimie et ne change pratiquement pas le rendement, la pyrrolinone **3** étant absente.

Les isomères obtenus pourraient être considérés les plus stables dans le cas d'une éventuelle réversibilité. Pour pouvoir « congeler » le produit cinétique nous avons essayé de faire réagir le réactif organozincique préalablement obtenu avec l'azirine. Par ce procédé de Reformatsky en deux étapes, permettant d'effectuer l'interaction à des températures assez basses, Gaudemar et coll. ont obtenu des résultats intéressants concernant l'addition sur les bases de Schiff [6]. Inopinément, le zincique du bromophénylacétate de tert-butyle (l'ester méthylique n'est pas applicable, [7]) ne réagit pas avec l'azirine **1**

entre -10° et 40°, le temps étant prolongé jusqu'à 60 h. Le réactif issu du bromoacétate d'éthyle, utilisé avec succès sur les bases de Schiff [6], ne s'additionne pas non plus.

Cela nous a conduits à essayer la réaction d'Ivanov qui par son mode opératoire est assez proche à la réaction de Reformatsky divisée en deux temps. Le magnésien de l'acide phénylacétique **4** et l'azirine **1**, au reflux du méthylal pendant 6 h, donnent

$$[\text{Ph-CH-COO}](\text{MgCl})_2 \; (\mathbf{4}) + \text{Ph-azirine}(\text{CH}_3)_2 \; (\mathbf{1}) \longrightarrow \mathbf{5} \longrightarrow \mathbf{6} \longrightarrow \mathbf{7}$$

l'aziridino acide **5** qui précipite à pH 4 lors de l'hydrolyse du mélange; rdt. 65 %. Le produit est purifié par un procédé de dissolution dans l'hydroxyde de sodium (dilué à 3 %) suivie de précipitation à pH 4 repris plusieurs fois; F 139-140°. Un seul diastéréoisomère a été trouvé qui donne avec le diazométhane l'ester **2** *a*, identique à celui obtenu suivant le procédé de Reformatsky.

L'acide **5** est très instable lorsqu'il est chauffé dans l'eau ou dans différents solvants organiques. Dans l'alcool il se dissout lentement à la température ambiante pour donner l'amino lactone **6** (F 166-168°), tandis que par chauffage de la solution on passe vite au dérivé désaminé **7**. De même nous avons obtenu celui-ci presque quantitativement à partir de l'aziridino acide **5** dans l'eau bouillante. La structure de **5** et de **6** a été prouvée par analyse et examen des spectres infrarouges et RMN.

La formation facile du cycle est due apparemment à la situation favorable des deux groupes à réagir et, ce qui semble plus important, à la présence simultanée du nucléophile et du nucléofuge sous forme ionique dans la structure dipolaire **5**.

La lactone **7**, décrite auparavant dans [8], ne s'hydrolyse pas à l'ébullition dans une solution à 15 % d'hydroxyde de sodium, même après 10 h. C'est une illustration de l'influence stabilisante de la double liaison et de l'effet gem-diméthylique.

Nous poursuivons l'étude de la réaction d'Ivanov avec la participation des azirines.

(*) Remise le 5 mars 1979.

[1] S. Eguchi et Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 1434.
[2] A. Hassner et F. Fowler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2875.
[3] B. Kryczka et A. Laurent, *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 31.
[4] M. Mladenova, B. Blagoev et B. Kurtev, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1464.
[5] Z. Cebulska et A. Laurent, *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 3939.
[6] F. Dardoize, J. L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3841; 1973, p. 1668.
[7] M. Mladenova, B. Blagoev et B. Kurtev, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 766.
[8] V. Jandovskii et M. Momtchev, *C. R. Acad. bulg. Sc.*, 21, 1968, p. 897; *Chem. Abstr.*, 70, 28360 m.

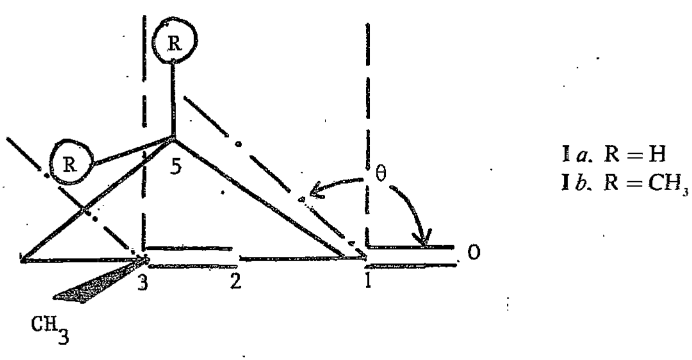
Institut de Chimie organique,
Académie bulgare des Sciences, Sofia 1113, *Bulgarie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Angle d'attaque de l'ion* BH_4^- *dans la réduction de cyclo-hexène-2 ones*-1. Note (*) de **Marie-Thérèse Langin-Lantéri, Yves Infarnet** et **Armand Accary**, présentée par Henri Normant.

Les vitesses initiales de réduction 1-2 et 1-4 des méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 et triméthyl-3.5.5 cyclohexène-2-one-1 ont été déterminées par une méthode pratique graphique. Les résultats obtenus permettent d'envisager l'attaque de l'ion BH_4^- perpendiculairement au plan du système conjugué.

The initial rates for 1-2 and 1-4 reduction of 3-methyl-2-cyclohexen-1-one and 3,5,5-trimethyl-2-cyclo-hexen-1-one were obtained graphically. The results led us to propose a BH_4^- *attack perpendicular to the plane of the conjugate system of the ring.*

Dans le cadre de travaux effectués au laboratoire sur la réduction par les hydrures des cyclène-2 ones-1, nous présentons les résultats obtenus lors de la réduction par $LiBH_4$ dans le THF des méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 **I** *a* et triméthyl-3.5.5 cyclo-hexène-2 one-1 **I** *b*.



1,2 -diplanaire

Les différents facteurs qui interviennent dans l'orientation 1-2 et 1-4, lors de l'addition d'un nucléophile sur une cyclohexénone, sont maintenant bien connus ([1], [3]). Les facteurs tels que l'angle d'approche ([3], [4]) ou le cône d'approche [5], définis pour l'attaque nucléophile des cétones saturées, peuvent être invoqués également dans le cas de la réduction des cyclohexènones; ils permettent de choisir entre l'attaque au niveau du carbone-1 et l'attaque du carbone-3 du cycle, lorsqu'il existe des substituants R sur le carbone en position 5.

Ainsi, dans le cas de l'isophorone **I** *b*, le groupe méthyle axial, porté par le carbone-5, gêne l'approche du centre électrophile du carbonyle, alors qu'il ne gêne pratiquement pas celle du carbone-3 du cycle.

Au cours de nos essais, nous avons tout d'abord vérifié que l'hydrolyse *acide* du milieu réactionnel stoppe la réduction, alors que l'hydrolyse à l'eau seule catalyse la réduction [1]. Le tableau rassemble quelques résultats de réduction des deux cétones **I** *a* et **I** *b*.

Dans le but de déterminer les vitesses initiales des attaques 1-2 et 1-4, nous avons effectué une série d'essais sur les deux α-énones **I** *a* et **I** *b*, en hydrolysant des prises

d'échantillon du mélange réactionnel, à intervalles de temps réguliers, par une solution diluée à 1 % d'acide sulfurique.

Le calcul des pentes à l'origine des courbes expérimentales, représentées par les figures 1 et 2, permet de déduire les vitesses initiales des attaques 1-2 et 1-4.

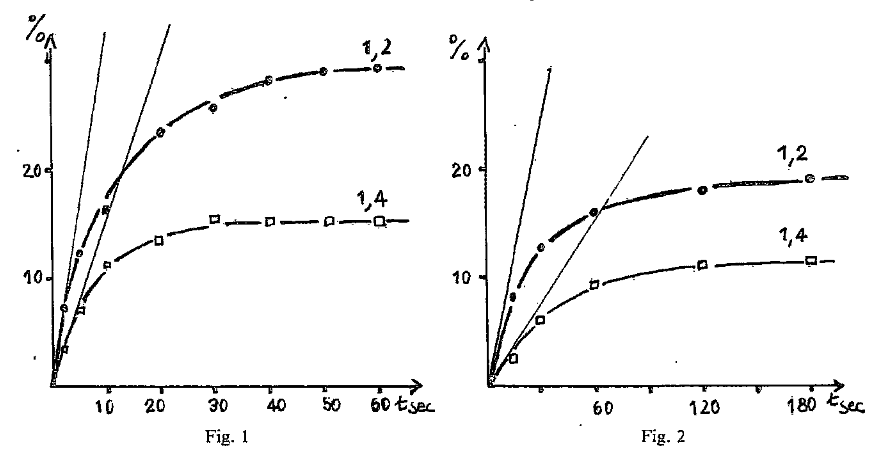


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Variation des pourcentages de produits de réduction 1-2 et 1-4 en fonction du temps pour I *a* et I *b* respectivement.

Dans des conditions expérimentales où les concentrations en énone sont égales à 0.37 mole.l^{-1} pour I *a* et 0.34 mole.l^{-1} pour I *b* et les rapports molaires énone/$LiBH_4$ égaux à 4.8, on obtient alors pour I *a* :

$$v_{i(1-2)} = 2,52.10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

$$v_{i(1-4)} = 8,2\ .10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

et pour la cétone I *b* :

$$v_{i(1-2)} = 2,64.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

$$v_{i(1-4)} = 8,6\ .10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

Tableau

					Addition		
					1-2	1-4	
Cétone	T (°)	Temps de réaction	Hydrolyse	Rdt (*) (%)	Alcool α-éthylénique	Cétone saturée	Alcool saturé
I *a*	25°	30 mn	H_3O^+	65	4	1	95
I *a*	25°	30 mn	H_2O	95	34	11	55
I *a*	− 15°	30 s	H_3O^+	0	−	−	−
I *a*	− 15°	10 s	H_2O	80	68	−	32
I *b*	25°	30 mn	H_3O^+	45	63	−	37
I *b*	25°	30 mn	H_2O	97	71	−	29

(*) Rendement global calculé par CPV avec un échantillon interne.

On constate que le rapport entre les vitesses initiales des réductions 1-2 et 1-4 est le même pour les deux cétones :

$$\left[\frac{v_{i\,(1-2)}}{v_{i\,(1-4)}}\right]_{\text{I}a} \simeq \left[\frac{v_{i\,(1-2)}}{v_{i\,(1-4)}}\right]_{\text{I}b} \simeq 3.$$

Ce résultat nous conduit donc à proposer une attaque par l'ion BH_4^- perpendiculaire au plan du système conjugué. En effet, une valeur de l'angle d'attaque θ supérieure à 90° (hypothèse avancée dans la réduction des cyclohexanones par le borohydrure de sodium [4e]) exclurait l'égalité des rapports ci-dessus en raison de la gêne stérique due au groupement méthyle en 5, dans le cas de la cétone **I** *b*.

Cette attaque perpendiculaire de l'ion BH_4^- se fait donc préférentiellement, dans les deux cas, au niveau du carbone du groupement carbonyle, mais ce modèle d'approche n'est applicable *qu'au début de la réduction* puisque la nature de l'entité réductrice varie avec l'état d'avancement de la réaction.

Une étude de la réduction de ces deux énones par le borohydrure et les alcoxyborohydrures est en cours; elle devrait permettre, par l'intermédiaire des données cinétiques, de relier l'orientation 1-2, 1-4 à la structure de l'entité réductrice.

(*) Remise le 15 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 5 mars 1979.

[1] J. L. Pierre, H. Handel et R. Perraud, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2795.

[2] (*a*) O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyen-Trong-Anh et G. Soussan, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 1310; (*b*) J. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, N. Y., 1976; (*c*) B. Giese, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 16, 1977, p. 125; (*d*) J. Durand, Nguyen-Trong-Ahn et G. Soussan, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2397.

[3] H. B. Buergi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn et G. Wipff, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 1663.

[4] (*a*) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1190; (*b*) E. Toromanoff et R. Bucourt, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3523; (*c*) H. B. Buergi, J. M. Lehn et G. Wipff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 1956; (*d*) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, p. 734; (*e*) D. C. Wigfield et F. W. Gowland, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1108; (*f*) Nguyen-Trong-Anh et O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 61.

[5] W. T. Wipke et P. Gund, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 8107.

Université Claude-Bernard, Lyon-I,
Laboratoire de Chimie organique IV, E.S.C.I.L., bât. 308,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-diamino-1.4 butane. Mise en évidence de trois hydrates nouveaux.* Note (*) de **Raymond Guieu, Jean-Claude Rosso** et **Luce Carbonnel**, présentée par Paul Laffitte.

Les équilibres liquide-solide du système eau-diaminobutane (DB) étudiés pour la première fois révèlent l'existence de trois hydrates. $DB.5H_2O$ et $DB.H_2O$ à décomposition péritectique (−14,9 et −10,8°C) mais à fusion métastable (−10,75 et −8,5) $DB.4H_2O$ à fusion congruente (−5,5). Deux eutexies stables (−19,7 et −16,2) deux métastables (−20,7 et −23,3) une transformation allotropique de $DB.H_2O$ (−16,0) sont élucidées.

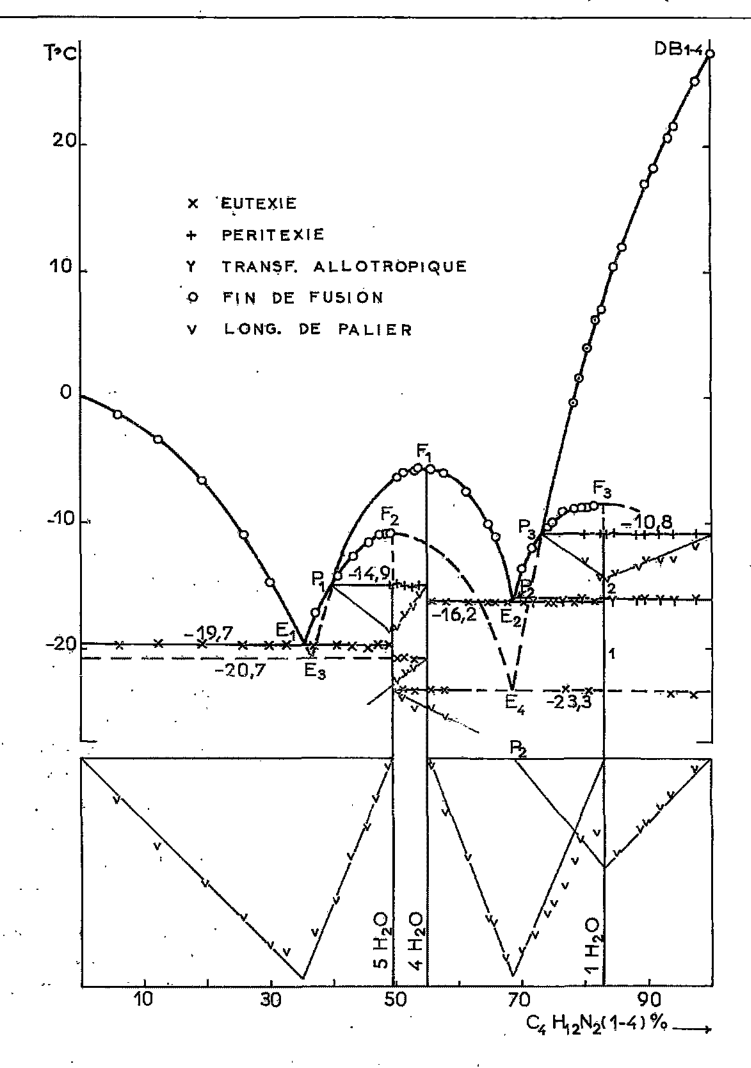
Liquid-Solid equilibria in the binary system water 1,4 diamino butane (DB) are studied for the first time. Three new hydrates are noted: DB.5 aq and DB 1 aq undergo peritectic decomposition (−14.9 and −10.8) but have metastable melting points at −10.75 and −8.5°C. DB.4 aq melts congruently at −5.5°C. Two stable eutexia (−19.7 and −16.2), two metastable eutexia (−20.7 and −23.3), one allotropic transformation (−16,0) are explained.

L'étude des systèmes binaires que l'eau forme avec des petites molécules organiques ([1] à [3]) nous conduit à examiner les systèmes eau-amines ([4] à [7]) et particulièrement les diamines avec R. Guieu. Après avoir mis en œuvre l'éthylène diamine pour laquelle nous avons précisé le domaine d'existence des mono et dihydrates et la propylène diamine [5] dont nous avons révélé les mono et trihydrates nous nous sommes adressés au diamino-1.4 butane (DB). C'est donc le binaire eau-tétraméthylène diamine (putrescine) qui fait l'objet de cette Note. Les équilibres liquide-solide de ce système n'avaient jamais été observés; ils le sont ici par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges entièrement cristallisés [8]. Le diagramme de phases obtenu révèle trois hydrates à 5, 4 et 1 molécules d'eau, visibles sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées. Le produit « Fluka puriss » utilisé, conservé anhydre à l'abri du gaz carbonique, sur tamis moléculaires et pastilles de potasse, cristallise aisément et fond à 27,2°C en accord avec les indications des tables de constantes [9]. La cristallisation des solutions de concentrations moyennes nécessite des traitements thermiques que nous préciserons. Les formules des trois hydrates participant aux équilibres triphasés sont élucidées graphiquement en portant la mesure des effets thermiques produits au cours des réactions invariantes en fonction des compositions (Tammann).

L'EUTEXIE GLACE E_1 A −19,7°C. — Les thermogrammes des mélanges de composition inférieure à 50 p. cent accusent tous un palier très important à −19,7°C suivi de fins de fusion à températures variables. Le triangle de Tammann déplacé vers le bas de la figure montre qu'il s'agit d'une eutexie

$$\text{à } -19{,}7^\circ\text{C : glace + hydrate I (49,5 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{liq } E_1 \text{ (35,3).}$$

LA PÉRITEXIE P_1 A −14,9°C. — Entre 50 et 55 p. cent des phénomènes métastables tenaces rendent l'interprétation difficile : au premier chauffage on note sur les enregistrements deux paliers d'invariance à −23,3 puis à −14,9°C. Si on interrompt la montée en température et trempe brutalement le mélange, on discerne lors de l'échauffement qui suit, la présence d'un seul palier à −20,7°C suivi de fins de fusion F_1. Les Tammann partiels tracés directement sous les invariants montrent qu'à la première trempe l'hydrate I cristallise seul puis se décompose péritectiquement à −14,9°C donnant naissance au deuxième hydrate, la trempe brutale maintient celui-ci métastable, d'où la disparition des paliers E_4 et P_1 au bénéfice de E_3. Nous avions remarqué à propos de l'éthylène diamine et de la propylène diamine [5]



que certains hydrates pouvaient exister au-dessus de leur température de décomposition péritectique et se maintenir jusqu'à leur fusion métastable. Cette tendance se manifeste également pour l'hydrate I qui, dans les mélanges de teneur inférieure à 49 p. cent, ne se décompose pas à $-14,9$ mais fond en des points visibles le long de P_1F_2 :

$$\text{à } -14,9°\text{C : hydrate I (49,5 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } P_1\,(39,7) + \text{hydrate II (55,0).}$$

49,5 p. cent d'amine attribuent à l'hydrate I la formule $DB.5H_2O$.

Au-delà de 55 p. cent interviennent plusieurs équilibres invariants. Au premier chauffage on note encore l'accident $-23,3$ qu'une nouvelle trempe efface, on constate ensuite l'existence d'un palier complexe entre $-16,0$ et $-16,2$°C.

L'EUTEXIE E_2 ET LA PÉRITEXIE P_2 A −16°C. — Les thermogrammes de tous les mélanges tenant plus de 55 p. cent d'amine montrent un accident à −16,2 ou −16,0°C. Il s'agit de deux paliers trop voisins en température pour être mesurés séparément. Nous avons porté à partir de la même origine en $E_2 P_2$ au bas de la figure la longueur du palier d'invariance en fonction de la composition. Le Tammann global obtenu nous permet d'interpréter ces phénomènes :

Une eutexie E_2 intervient d'abord :

$$\text{à } -16{,}2°\text{C : hydrate II } (55{,}0) + \text{hydrate III}_1\ (83{,}0) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_2\ (68{,}5).$$

Une transformation allotropique de l'hydrate III suit

$$\text{à } -16{,}0°\text{C : hydrate III}_1\ (83{,}0) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{hydrate III}_2\ (83{,}0) \begin{cases} \text{Liq } P_2\ (69{,}0), \\ DB_{(s)}\ (100). \end{cases}$$

L'hydrate II à 55,0 p. cent de putrescine correspond à $DB.4H_2O$.

LA PÉRITEXIE P_3 A −10,8°C. — La formule de l'hydrate III est confirmée par l'examen de l'accident qui apparaît à −10,8°C sur les courbes fournies par les mélanges à plus de 73 p. cent. Cette phase se signale encore par sa tendance à persister au-dessus de sa température de décomposition pour atteindre son point de fusion métastable. En effet après manifestation de l'arrêt à −16°C seuls les mélanges titrant plus de 83 p. cent accusent le palier −10,8 dont l'amplitude diminue tandis que croît la composition. Un mélange de teneur comprise entre 73 et 83 p. cent peut conduire à deux thermogrammes différents selon que l'analyse thermique est pratiquée après une trempe brutale ou après un recuit à −10°C suivi d'une trempe. Dans le premier cas le palier à −10,8°C n'apparaît pas et les fins de fusion se situent le long de $P_3 F_3$. Dans le second il est présent et les fins de fusions sont repérées le long de P_3 DB (cercles centrés). Le palier −10,8 est alors exploitable dans l'intervalle 73-100 p. cent et le triangle des effets thermiques tracé en P_3 permet d'écrire la réaction :

$$\text{à } -10{,}8°\text{C : hydrate III}_2\ (83) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } P_3\ (73{,}2) + DB_{(s)}.$$

L'hydrate III à 83 p. cent est donc le monohydrate $DB.1H_2O$. Nous écrirons les eutexies métastables E_3 et E_4 après avoir décrit le liquidus.

Le liquidus est formé de cinq branches bien renseignées par les températures de fins de fusion relevées sur les thermogrammes. Il comprend :

— *la branche de glace* $OE_1 E_3$;

— *la branche du pentahydrate* $E_1 P_1$ et son prolongement métastable $P_1 F_2$ qui culmine à −10,75°C (point de fusion métastable du pentahydrate) pour 49,5 p. cent d'amine, confirmant ainsi la formule $DB.5H_2O$;

— *le dôme du tétrahydrate* P_1 F_1 qui confirme par son maximum à −5,5°C et 55 p. cent la formule de cette phase à fusion congruente. Le prolongement métastable $P_1 E_3$ rencontre la branche de glace et permet d'écrire l'eutexie métastable :

$$\text{à } -20{,}7°\text{C : glace} + DB.4H_2O \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_3\ (36{,}5);$$

— *la branche du monohydrate* comprend la petite portion $E_2 P_2$ de la variété basse température $DB.H_2O_{(1)}$ et la ligne de la deuxième variété $P_2 P_3$ avec prolongement métastable $P_3 F_3$ qui permet de déterminer le point de fusion métastable de $DB.H_2O_{(2)}$ à −8,5°C;

— *la branche de la putrescine anhydre* P_3 DB qui s'abaisse de 27,3 à −10,8°C et se poursuit métastable en P_3E_4 jusqu'à −23,3°C où elle rencontre le prolongement de celle du pentahydrate.

L'eutexie métastable E_4 est ainsi élucidée

$$\text{à } -23{,}3°\text{C : } \quad DB.5\,H_2O + DB_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_4\ (8{,}5).$$

Le tableau rassemble les coordonnées des points remarquables du diagramme.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition DB (p. cent)	Réaction au refroidissement
Eutexie stable E_1	−19,7	E_1 = 35,3	Liq E_1 → glace + DB.5 aq
Eutexie stable E_2	−16,2	E_2 = 68,5	Liq E_2 → DB.4 aq + DB.1 aq
Péritexie stable P_1	−14,9	P_1 = 39,7	Liq P_1 + DB.4 aq → DB.5 aq
Péritexie stable P_2	−16,0	P_2 = 69,0	Liq P_2 + DB.1 aq_2 → DB 1.aq_1
Péritexie stable P_3	−10,8	P_3 = 73,2	Liq P_3 + $DB_{(s)}$ → DB.1 aq_2
Eutexie métastable E_3	−20,7	E_3 = 36,5	Liq E_3 → glace + DB.4 aq
Eutexie métastable E_4	−23,3	E_4 = 68,5	Liq E_4 → DB.5 aq + $DB_{(s)}$
Fusion DB.4 aq	− 5,5		
Fusion métastable DB.5 aq	−10,75	–	–
Fusion métastable DB.1 aq	− 8,5	–	–

La description de ce diagramme nous a permis de signaler trois hydrates nouveaux. Les penta et monohydrates présentent la particularité d'atteindre leur point de fusion métastable en dépassant de plusieurs degrés leur décomposition péritectique normale. Nous avions déjà noté cette tendance pour l'éthylène diamine et la propylène diamine.

(*) Remise le 22 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 12 mars 1979.

[1] L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
[2] L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
[3] J. KALOUSTIAN, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Rev. Chim. min.*, 13, 1976, p. 334.
[4] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 409.
[5] R. GUIEU, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 495.
[6] J. C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 485.
[7] R. FAVIER, J. C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 17.
[8] A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.
[9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e ed., 1973-1974 C.R.C. Press.

Laboratoire de Chimie Physique minérale et macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Luminy, Case 901,
70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique particulière de précipitation provoquée et spontanée d'une solution métastable d'aluminate monocalcique.* Note (*) de **Pierre Barret** et **Danielle Bertrandie**, présentée par Paul Laffitte.

Écartée de sa composition d'instabilité minimale, une solution d'aluminate monocalcique présente une cinétique particulière de précipitation des hydrates : la précipitation provoquée ramène la solution vers sa composition d'instabilité minimale à laquelle correspond un temps d'arrêt suivi d'une précipitation spontanée.

In a monocalcic aluminate solution, removed from its minimum instability composition, hydrate precipitation follows specific kinetics: a fast initial precipitation leads the solution to its minimum instability composition after which this precipitation stops; after a new induction period, spontaneous precipitation occurs.

L'aluminate monocalcique CaO, Al_2O_3, principal constituant du ciment alumineux, agité en poudre dans l'eau (rapport pondéral eau-aluminate = 10 par exemple) donne une solution à 21°C de composition : CaO : 20,50.10^{-3} mole.kg^{-1}, Al_2O_3 : 18,65.mole.kg^{-1}, rapport CaO/Al_2O_3 (noté C/A = 1,10). Cette solution sursaturée par rapport aux hydrates (gel d'alumine, aluminates de calcium hydratés) reste métastable pendant une vingtaine

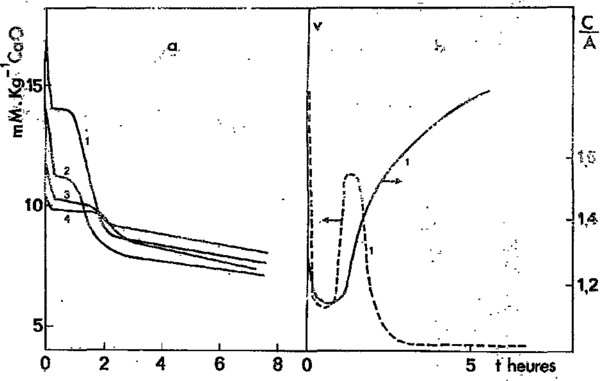


Fig. 1. — (*a*) Courbe d'évolution de la concentration en chaux à partir de diverses concentrations critiques.
(*b*) Courbe de vitesse (- - - -) et de variation du rapport C/A (———) pour l'expérience 1.

d'heures, puis la précipitation spontanée des hydrates se produit. Le Chatelier avait déjà remarqué [1] que l'adjonction de chaux provoquait une précipitation prématurée. Nos expériences montrent [2] que toute variation de composition imposée à la solution à partir de cette composition de durée de vie maximale, qui pour ce système conditionnellement instable, représente la composition d'instabilité minimale, raccourcit la période d'induction précédant l'apparition du précipité.

Pour provoquer un enrichissement relatif en chaux d'un filtrat saturé de CaO, Al_2O_3, nous avons calculé approximativement (sans tenir compte des variations des volumes molaires partiels), le volume V d'eau de chaux et sa concentration $C = n_c/V$ à ajouter à un volume V^0 de filtrat saturé de concentration en chaux $C^0 = n_c^0/V^0$ pour obtenir un mélange de rapport $C/A = r$ et de concentration absolue en chaux C^0/q ($q > 1$) soit

$$V = V^0\left(\frac{r_q}{r^0} - 1\right); \qquad C = C^0\frac{(r - r^0)}{rq - r^0}$$

[$r^0 = (C/A)^0$ du filtrat saturé].

La période d'induction diminue progressivement, pour une concentration donnée A en alumine, à mesure que r croît; la composition initiale pour laquelle elle se trouve exactement annulée définit les concentrations critiques : C^* et A^*. La figure 1 *a* rassemble les courbes de variation de la concentration de la chaux en fonction du temps à partir de différentes compositions critiques ainsi obtenues. On note dans chaque cas, la brusque chute de concentration initiale due à la précipitation primaire, suivie d'une zone de ralentissement ou d'un palier

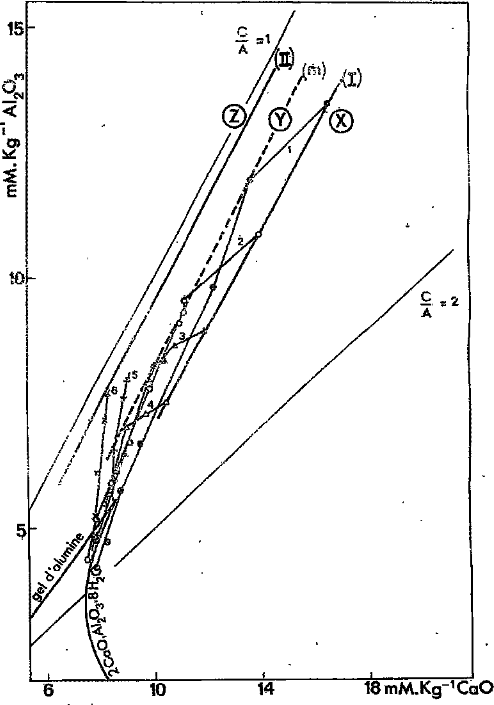


Fig. 2. — Report sur le diagramme chaux-alumine-eau des variations de composition accompagnant les précipitations primaires et secondaires dans les différentes expériences.

intermédiaire dont la durée varie de 30 mn à 1 h environ si le précipité n'est pas éliminé par filtration. Elle peut atteindre quelques heures s'il est éliminé. Sur la figure 1 *b* ont été portées à titre d'exemple la courbe de vitesse liée à la courbe d'évolution [1] (en pointillé) et celle de la variation concomittante du rapport C/A (trait plein). La coïncidence dans le temps du minimum de vitesse avec le minimum ($\sim 1,2$) du rapport C/A est manifeste et cela met clairement en évidence que la formation du précipité primaire dans lequel le rapport $[C/A]_s$ (à l'état solide) est supérieur au rapport C/A de la solution-mère, ramène celle-ci à la composition de moindre instabilité à laquelle correspond la nouvelle période d'induction précédant la formation spontanée du précipité secondaire.

La variation de composition des solutions subissant ce type d'évolution a été portée sur le diagramme chaux-alumine-eau (*fig.* 2). Celle qui accompagne la précipitation primaire est représentée par un vecteur parallèle à l'axe C/A=2 et l'analyse confirme qu'à 21°C, le précipité est constitué de l'aluminate hydraté $2\,CaO,\ Al_2O_3,\ 8\,H_2O$ de rapport $[C/A]_s=2$.

Aux faibles concentrations, ce rapport tend à augmenter en raison de la présence, difficilement évitable, d'un *hydrocarboaluminate* : $3\,CaO$, Al_2O_3, $CaCO_3$, $11\,H_2O$. Les origines de ces vecteurs, correspondant aux compositions critiques, peuvent être reliées par une courbe, notée (I) (*fig*. 2), jouant en quelque sorte le rôle de « courbe de supersolubilité » de l'hydrate $2\,CaO$, Al_2O_3, $8\,H_2O$ dans une solution contenant un excès d'ions aluminate par rapport à la composition de rapport stoechiométrique $C/A=2$. Les points relatifs aux minimums de vitesse et simultanément à ceux du rapport C/A (notés $[C/A]^m$) se placent sur une courbe (*m*) coïncidant, comme des considérations thermodynamiques l'établiront dans une note ultérieure, avec une courbe d'instabilité minimale.

Enfin, la variation de composition accompagnant la précipitation secondaire suit approximativement la courbe (*m*) parallèlement à l'axe $C/A=1$, le précipité étant constitué de gel d'alumine et de l'hydrate $2\,CaO$, Al_2O_3, $8\,H_2O$ en proportions à peu près égales. Notons qu'à 8°C, le précipité secondaire est essentiellement formé de l'hydrate CaO, Al_2O_3, $10\,H_2O$ de rapport $[C/A]_s=1$, tandis que la précipité primaire est encore constitué par $2\,CaO$, Al_2O_3, $8\,H_2O$.

Un comportement analogue du système peut être observé si l'on provoque un enrichissement en alumine, mais cela ne peut être obtenu qu'indirectement par dilution (courbes telles que 5 et 6, *fig*. 2). Néanmoins, une courbe de supersolubilité de l'alumine, telle que (II) est à prévoir.

En conclusion, le domaine d'existence métastable des solutions est délimité par les courbes (I) et (II) avec un minimum d'instabilité selon (*m*) (période d'induction maximale) qui est aussi le chemin suivi par les évolutions spontanées.

(*) Remise le 26 février 1979; acceptée le 12 mars 1979.

[1] H. LE CHATELIER, *Ann. Mines*, 11, 1887, p. 345.
[2] D. BERTRANDIE, *Thèse de Doctorat*, Université de Dijon, 1977.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des caractéristiques de la jonction électrolyte-semi-conducteur GaP de type n et de type p dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de **Jacqueline Belloni, Geneviève Van Amerongen, Rudolf Heindl, Michel Herlem** et **Jean-Lou Sculfort**, présentée par Gaston Charlot.

A -65°C, par rapport au système de référence Ag/Ag^+ (5.10^{-3} M), les caractéristiques des jonctions GaP/NH_3 liquide (+KBr 0,1 M) sont les suivantes :
- pour GaP *p* le potentiel de bande plate vaut : $V_{bp}=+0,75\pm0,05$ V et $E_V \simeq E_F \simeq eV_{bp}$;
- pour GaP *n* le potentiel de bande plate vaut : $V_{bp}=-2,0\pm0,20$ V et $E_C \simeq E_F \simeq eV_{bp}$.

Pour les deux types de semi-conducteurs, $E_{bi}=2,6$ eV.

At -65°C, vs the Ag/Ag^+ (5.10^{-3} M) reference system, the characteristics of the GaP/liquid NH_3 (charged with KBr 0.1 M) junctions are:
- *with GaP p: the flat band potential is $V_{bp}=+0.75\pm0.05$ V and $E_V \simeq E_F \simeq eV_{bp}$;*
- *with GaP n: the flat band potential is $V_{bp}=-2.0\pm0.20$ V and $E_C \simeq E_F \simeq eV_{bp}$.*

For both types of semi-conductor, $E_{GAP}=2.6$ eV.

Les contacts électrolyte-semi-conducteur, sous certaines conditions, forment une barrière de Schottky. L'éclairement de cette barrière engendre une phototension qui peut produire une électrolyse si l'électrolyte contient un système oxydo-réducteur convenable. Le mécanisme d'action de la lumière et la puissance électrique disponible sont les mêmes que dans les cellules photovoltaïques solides. Toutefois, l'avantage des procédés électrochimiques réside dans le fait que ce type de barrière de Schottky peut être formé très aisément, sans les problèmes engendrés par l'élaboration d'une jonction *n-p* solide [1]. Les réactions de photodécomposition des semi-conducteurs en contact avec les solutions électrolytiques sont actuellement le plus grand obstacle au développement des dispositifs électrochimiques de conversion de l'énergie lumineuse.

Nous nous sommes intéressés au comportement du GaP dans l'ammoniac liquide pour les raisons suivantes : ce matériau semble inerte dans ce solvant basique, solvant qui présente la propriété remarquable de solvater les électrons, de posséder un domaine utile en température, sous pression atmosphérique, de $-77,7$ à $-33,4$°C, domaine qui peut être étendu jusqu'à $+30$°C en choisissant judicieusement certains ammoniacates liquides. Par ailleurs l'interface réalisée avec ce même semi-conducteur et des solutions aqueuses ayant déjà été étudiée ([2], [3]), il était intéressant d'étendre son étude à un milieu non aqueux tel que l'ammoniac.

Dispositif expérimental. — Les pastilles de GaP monocristallin de type *n* ou *p* étaient collées sur la section de baguettes en laiton, baguettes insérées et collées dans des tubes en verre placés dans le prolongement de rodages mâles. Les électrodes ainsi constituées étaient placées dans une cellule, pouvant supporter le vide, qui contenait également deux contre-électrodes en platine, dont une de grande surface, ainsi qu'une électrode de référence placée dans un compartiment séparé de la solution par un fritté de porosité n° 4. L'ammoniac était condensé, après déshydratation par KNH_2, dans la cellule contenant KBr, desséché sous vide. Ainsi dans toutes les expériences décrites, les solutions contenaient cet électrolyte à la concentration 10^{-1} M. La référence de potentiel était constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution d'ions Ag^+, à la concentration 5.10^{-3} M, préparée par anodisation du fil.

Avant d'être mises en contact avec l'électrolyte, les électrodes en GaP étaient polies mécaniquement, puis décapées par du brome en solution méthanolique (Br_2 : 2 % en poids)

pendant quelques secondes. Nous avons vérifié que les contacts entre les pastilles de semi-conducteurs et les baguettes de laiton avaient un comportement parfaitement ohmique.

L'impédance de l'interface a été obtenue en mesurant la réponse de la cellule à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (5 mV) à l'aide d'un système de détection synchrone donnant simultanément la réponse en phase et en quadrature de phase avec la perturbation.

Pour chaque fréquence $\mathscr{F}$ une polarisation cyclique à balayage linéaire lent des potentiels était imposée à l'électrode à l'aide d'un potentiostat.

La résistance des parties non perturbées de l'électrolyte et de l'électrode semi-conductrice a été évaluée avec une grande précision à l'aide d'un pont d'impédance alternatif. Cette résistance notée R_E est corrigée automatiquement des mesures de l'impédance de la cellule.

La contre-électrode étant de grande surface, le système de détection synchrone donne directement l'impédance de l'interface selon un schéma parallèle ou son homologue série [4].

Fig. 1. — Schéma électrique équivalent à l'interface.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION. — Les courbes intensité-potentiel tracées sur les deux types d'électrodes de GaP, de surface 0,12 cm², sont similaires à celles obtenues en milieu aqueux, mais, dans le domaine de potentiel où les électrodes sont idéalement polarisables, le courant est plus élevé dans l'ammoniac liquide que dans l'eau. Le courant cathodique dû à la solvatation de l'électron (ou à la réduction de NH_3) n'apparaît que sur l'électrode de type *n*; le courant anodique dû à l'oxydation du solvant (ou de l'électrode) n'apparaît que sur celle de type *p*.

Les valeurs de R_E sont respectivement égales à 130 et 110 Ω pour le GaP (*n*) et le GaP (*p*), pour des électrodes de surface égale à 0,12 cm².

Les mesures de l'impédance permettant de déterminer le niveau de Fermi des semi-conducteurs et de connaître la position des niveaux des bandes de valence et de conduction par rapport à l'électrode de référence (4), nous avons représenté (*fig.* 2), les valeurs de C_S^{-2} — ramenées à une surface de 1 cm² — en fonction du potentiel pour chaque électrode, à la température de 208 K.

Quel que soit le type de dopage, la valeur de la capacité C_S varie avec la fréquence $\mathscr{F}$ du signal imposé. Lorsque $\mathscr{F}$ croît, C_S^{-2} croît; les courbes C_S^{-2} sont linéaires dans un large domaine de potentiel. Pour l'électrode de type *p*, pour des potentiels où le courant devient élevé, les points s'écartent de la droite.

Pour l'électrode de GaP (*p*), l'extrapolation à $C_S^{-2}=0$ donne la même valeur de potentiel : $V_0=+0{,}75$ V par rapport à $Ag/Ag^+ 5.10^{-3}$ M.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 2. — Variation de C_S^{-2} pour diverses fréquences en fonction du potentiel, à −65°C. GaP *n* : courbe 1, 50 kHz, courbe 2, 30 kHz, courbe 3, 14,2 kHz; GaP *p* : courbe 4, 70 kHz, courbe 5, 50 kHz et courbe 6, 30 kHz.

Fig. 3. — Photocourant de GaP *n* et *p* en fonction du potentiel pour une longueur d'onde égale à 4900 A.

Fig. 4. — Courbes 1, 2, 3, 4 : détermination du potentiel de bande plate à l'aide des courbes $C_S^{-2}=f$(V) pour diverses températures, à la fréquence de 30 kHz d'une électrode de GaP *p*; courbe 5 ; variation du potentiel de bande plate du GaP *p*, en fonction de la température.

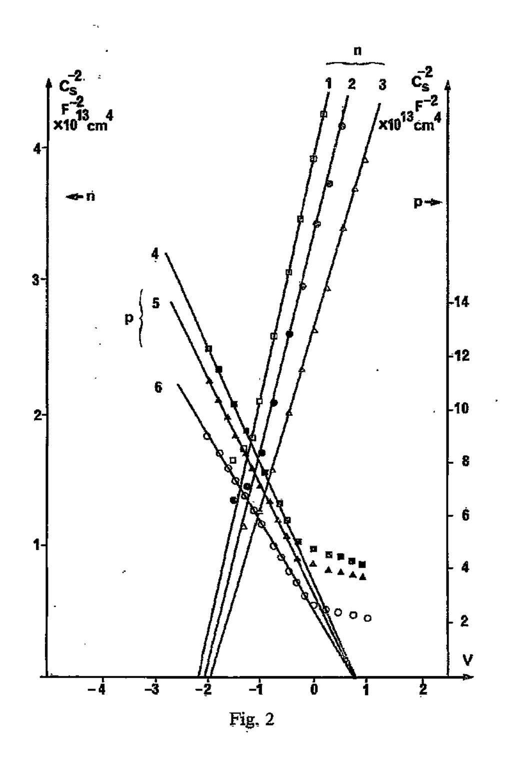


Fig. 2

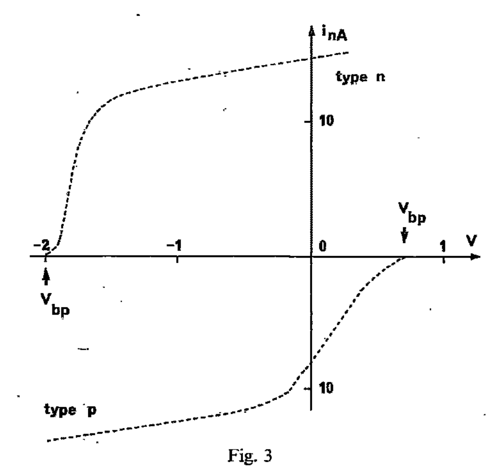


Fig. 3

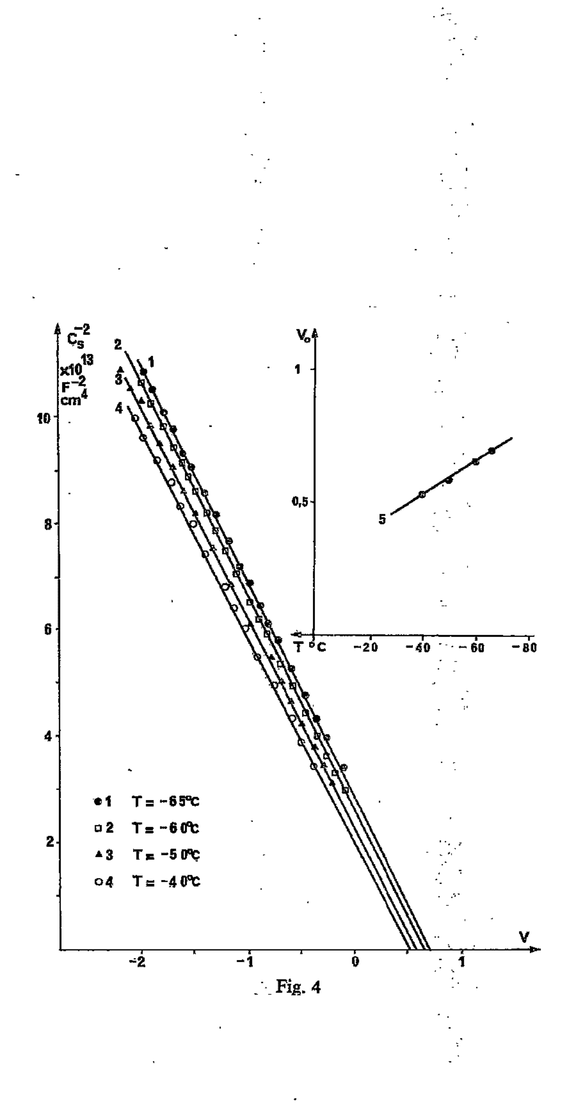
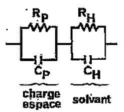


Fig. 4

Par contre, avec l'électrode de type (*n*) les valeurs du potentiel obtenues en extrapolant à $C_S^{-2}=0$ sont assez dispersées. Un tel comportement a déjà été observé dans d'autres milieux, et en particulier en milieu aqueux ([2], [3]).

En tenant compte du schéma électrique équivalent à l'interface, proposé par Brattain [5], l'impédance est du type :



Dans le cas du GaP *p*, les déphasages sont très proches de 90°, et $C_S=C_P$. La plus grande partie de la chute de potentiel a lieu dans la couche de charge d'espace, et ainsi C_S représente la capacité de la charge d'espace. Nous obtenons un comportement de type Schottky; nous sommes donc bien en présence d'une couche d'appauvrissement à la surface. Dans ces conditions, la valeur de V_0 est à kT/e près la valeur du potentiel de bande plate V_{bp} du cristal ([6], [7], [8]). La variation observée en fonction de la fréquence $\mathcal{F}$ peut être interprétée comme un phénomène de relaxation lié au traitement de la surface.

Dans le cas du GaP *n*, le déphasage est beaucoup plus faible; une partie de la chute de potentiel — assez importante — a lieu dans l'électrolyte, dans la couche de Helmholtz. La dispersion de la valeur du potentiel obtenue par extrapolation à $C_S^{-2}=0$, pour plusieurs fréquences, peut être expliquée par la réaction de réduction du solvant (ou de dissolution des électrons). Ici encore ce potentiel obtenu par extrapolation est égal au potentiel de bande plate : $-2{,}0$ à 0,2 V près.

A partir des masses effectives des trous et des électrons du GaP, $m_h^*=0{,}76\,m_0$ (m_0 = masse de l'électron) et $m_e^*=0{,}14\,m_0$ [9], il est possible de déterminer la densité effective d'états dans les bandes de valence et de conduction, à différentes températures, N_V et N_C :

$$N_C=2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2},$$

$$N_V=2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}.$$

Connaissant les valeurs de n_0 et de p_0, nombres de porteurs majoritaires, mesurées par effet Hall, $n_0=4.10^{17}\,\text{cm}^{-3}$ et $p_0=2.10^{17}\,\text{cm}^{-3}$ on en déduit :

$$\left.\begin{array}{l}\text{pour GaP } n : E_C=E_F+kT\,\text{Ln}\dfrac{N_C}{n_0}\\ \text{pour GaP } p : E_V=E_F-kT\,\text{Ln}\dfrac{N_V}{p_0}\end{array}\right\}\quad \text{avec}\quad E_F=eV_{bp}\left\{\begin{array}{l}E_C\simeq E_F\\ E_V\simeq E_F\end{array}\right..$$

Nous avons, d'ailleurs, pu retrouver, grâce aux mesures électrochimiques, des valeurs du nombre de porteurs proches de celles mesurées par effet Hall.

La figure 3 représentant le photocourant, montre que sous éclairement, on retrouve les potentiels de bande plate que nous avons pu déterminer par les mesures d'impédances. Les mesures sous éclairement donnent également dans chaque cas la valeur de la largeur de la bande interdite E_{bi} à -65°C :

$$\text{GaP}(n) : E_{bi}=2{,}6\pm0{,}1\ \text{eV} - \text{GaP}(p) : E_{bi}=2{,}6\pm0{,}1\ \text{eV}.$$

Pour le GaP de type *p*, la variation du potentiel de bande plate V_{bp} en fonction de la température est représentée sur la figure 4. Quand la température croît, V_{bp} apparent diminue.

On devrait retrouver dans la différence des potentiels de bande plate de chacun des deux types de semi-conducteurs :

V_{bp} (GaP type *p*)-V_{bp} (Gap type *n*), la valeur — *à e fois près* — de l'énergie de la bande interdite E_{bi} (2,6 eV). Or la valeur expérimentale trouvée pour cette différence est : 2,75 V. Cet écart provient des causes suivantes :

— précision des mesures; la valeur V_{bp} pour GaP *p* a été déterminée à $\pm 0{,}05$ V près, tandis que pour GaP *n* elle a été mesurée à $\pm 0{,}2$ V près;

— le milieu neutre utilisé ne contenait pas de tampon de pH; le pH peut donc varier d'un essai à l'autre. Comme en milieux aqueux, il faut s'attendre à une variation de V_{bp} avec le pH;

— enfin, il existe peut-être une différence de la chute de potentiel dans l'électrolyte lorsque l'on change le semi-conducteur (effet de surface).

Conclusion. — Les mesures d'impédances des interfaces semi-conducteur GaP de type *n* ou *p*/solutions de KBr dans l'ammoniac liquide, à une température de $-65°C$, permettent de déterminer les potentiels de bande plate qui sont d'un intérêt considérable pour les applications pratiques. En effet, l'obtention de ces données permet de positionner les niveaux d'énergie de ces matériaux par rapport à la référence de potentiel choisie et de montrer l'importance du milieu support choisi. La différence de potentiel, entre notre électrode de référence dans NH_3 liquide, Ag/Ag^+ (5.10^{-3} M) et l'électrode normale à hydrogène dans H_2O qui peut être évaluée [10] à environ 200 mV explique la différence observée entre les valeurs de potentiel de bande plate trouvées dans chacun de ces deux solvants.

(*) Remise le 18 décembre 1978 et acceptée, après révision, le 5 mars 1979.

[1] H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 218 C, 1978.
[2] M. J. Madou, F. Cardon et W. P. Gomes, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 1623.
[3] J.-L. Sculfort, A.-M. Baticle et J. Gautron, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 317.
[4] J.-L. Sculfort, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1976.
[5] W. H. Brattain et P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 574.
[6] E. C. Dutoit, R. L. van Meir Haeghe, C. Cardon et W. R. Gomes, *Ber. Buns. fur Phys. Chem.*, 79, 1975, p. 1206.
[7] E. C. Dutoit, F. Cardon et W. P. Gomes, *Ber. Buns. fur Phys. Chem.*, 80, 1976, p. 475.
[8] H. Gerischer, B. Pettinger, H. R. Schoppel et T. Yokohama, *Ber. Buns. fur Phys. chem.*, 78, 1974, p. 1024.
[9] A. Chevallier, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1975.
[10] M. Herlem, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1966.

G. V. A. et M. H. : *Laboratoire de Chimie analytique générale, associé au C.N.R.S.. L. A.* n° 28, 10, *rue Vauquelin*, 75231 *Paris Cedex* 05;

J.-L. S. et R. H.: *Laboratoire d'Électrochimie interfaciale,* et *Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Techniques avancées, C. N. R. S., Bellevue*, 1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon*;

J. B. : *Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements, Université de Paris-Sud*, 91400 *Orsay*.

CHIMIE DU SOLIDE. – *Sur l'unicité de la notion de charge effective statique dans les composés minéraux.* Note (*) de **Jacques P. Suchet**, présentée par Georges Champetier.

Trois séries de valeurs de la charge effective statique sont calculées par trois méthodes complètement indépendantes pour une trentaine de composés binaires iono-covalents. La première méthode utilise un modèle empirique, mais auto-cohérent, déjà proposé par l'auteur pour la déformation des nuages électroniques. La seconde méthode utilise les valeurs d'ionicité calculées par Bailly à partir des données thermochimiques. La troisième méthode utilise quelques idées de Batsanov sur la répartition des électrons de valence en fonction de l'électronégativité du métal et de l'énergie de première ionisation du non-métal. Les trois séries de valeurs présentent certains caractères communs qui les différencient nettement des valeurs de charge effective dynamique connues.

Three sets of values of the static effective charge are calculated by three fully independent methods for about thirty binary iono-covalent compounds. The first method uses an empirical, but self-consistent model, already proposed by the author for the deformation of the electronic clouds. The second method uses the ionicity values calculated by Bailly from the thermochemical data. The third method uses some ideas of Batsanov on the distribution of the valence electrons as a function of the metal electronegativity and of the non-metal first ionization energy. The three sets of values show some common characteristics which easily distinguish them from the known values of dynamic effective charge.

Dans une mise au point récente [1], nous avons rappelé comment les concepts d'électronégativité et d'ionicité mènent tout naturellement à la notion de charge atomique effective et pourquoi il est important de distinguer la charge effective statique des atomes au repos et les charges effectives dynamiques des atomes soumis à différents types de vibrations d'ensemble. Le but de la présente Note est de confirmer l'unicité de la notion de charge effective statique en comparant des séries de valeurs de charge obtenues séparément par trois méthodes complètement différentes, dans une trentaine de composés binaires iono-covalent cristallisant dans les structures de la blende ou de la würtzite, et possédant donc le même type de liaison chimique.

Dans la première méthode, nous utilisons la relation empirique que nous avions proposée il y a 19 ans [2] à partir d'une analyse succincte de la déformation des nuages électroniques, la valeur de la constante y étant choisie de manière à donner un dipôle sensiblement nul dans les éléments germanium et étain :

$$q_S = n\,[1 - 0{,}011\,85\,(Z/r' + Z'/r)],$$

n est la valence (4 pour SiC, 3 pour BN, 2 pour MgTe, 1 pour CuCl), Z le nombre d'électrons de l'ion et r son rayon. L'indice prime affecte le non-métal. L'ordre de grandeur et le signe de ces charges a été indirectement confirmé, lorsque les rayons r et r' ne sont pas trop différents, par le dipôle nul de InSb, la formation de paires ions interstitiels-lacunes chargées, les températures de Curie ou de Néel, les déplacements chimiques des discontinuités d'absorption K, etc. [1].

Dans la seconde méthode, nous utilisons la relation qui existe entre cette charge et l'ionicité pour calculer la première à partir de la seconde, cette dernière ayant été obtenue directement par Bailly [3] à partir des données thermochimiques. Une telle méthode a notamment été utilisée par Hübner [4], mais ses notations sont différentes de celles que nous employons ici et les valeurs qu'il donne pour les composés du bore ne doivent pas être retenues

$$q_{B-H} = c\,(\lambda_1 - \lambda_0),$$

c est la coordinance simple, sans résonance (4 pour tous les composés considérés ici) et λ_1 et λ_0 les ionicités définies dans le modèle cristallochimique [3]. Les valeurs de λ_1 sont

celles calculées par Bailly et λ_0 est l'ionicité d'équilibre ou ionicité chimique (0 pour SiC, 0,25 pour BN, 0,50 pour MgTe, 0,75 pour CuCl).

Dans la troisième méthode, beaucoup plus approchée, nous avons essayé d'utiliser certaines idées de Batsanov ([5], [6]), qui envisageait la déformation du seul nuage électronique du non-métal, d'autant plus grande que l'électronégativité χ du métal était grande et que le potentiel d'ionisation I du non-métal était faible. On peut alors imaginer, en première approximation, que les électrons de valence se répartissent proportionnellement à $\chi/(I+\chi)$ sur le métal et à $I(I+\chi)$ sur le non-métal et que la différence $(I-\chi)/(I+\chi)$ de ces deux nombres permet d'apprécier le déplacement électronique du métal vers le non-métal, c'est-à-dire la charge effective statique, telle que nous la définissons :

$$q_{BV} = M.(I-\chi)/(I+\chi).$$

L'unité dans laquelle est exprimée I et le facteur de proportionnalité M restent à déterminer. Nous avons pris ici $M = 28/\sqrt{Z}$ pour tenir compte d'une manière simple, mais très grossière, du fait qu'il existe aussi un nuage déformable sur le métal et que la charge tend donc à diminuer, toutes choses égales d'ailleurs, lorsque le nombre d'électrons de l'atome de métal augmente. Nous prions le lecteur de bien vouloir excuser l'erreur qui s'était glissée

TABLEAU I

Colonnes	1	2	3	4	5	6	7	8
Composés	Z/r'	Z'/r	λ_1	I_{n-m}	χ_1	χ_2	χ_3	$28/\sqrt{Z}$
SiC	3,85	24,4	0,65	1,804	1,8	1,74	1,87	8,855
BN	1,17	50	–	2,328	2	2,01	2,23	19,8
AlN	5,85	20	–	2,328	1,5	1,47	1,48	8,855
AlP	4,72	36	0,66	1,680	1,5	1,47	1,48	8,855
AlAs	4,51	72	0,33	1,568	1,5	1,47	1,48	8,855
AlSb	4,08	108	0,10	1,384	1,5	1,47	1,48	8,855
GaN	16,38	16,13	0,71	2,328	1,6	1,82	1,77	6,844
GaP	13,22	29,03	0,56 (*)	1,68	1,6	1,82	1,77	6,844
GaAs	12,63	58,07	0,33	1,568	1,6	1,82	1,77	6,844
GaSb	11,42	87,10	0,12	1,384	1,6	1,82	1,77	6,844
InN	26,91	12,35	0,69	2,328	1,6	1,49	1,36	4,128
InP	21,71	22,23	0,56	1,68	1,6	1,49	1,36	4,128
InAs	20,75	44,46	0,41	1,568	1,6	1,49	1,36	4,128
InSb	18,77	66,69	0,21	1,384	1,6	1,49	1,36	4,128
MgTe	4,53	83,11	–	1,443	1,2	1,23	1,32	8,855
ZnO	20,02	13,52	–	2,182	1,5	1,66	1,94	6,844
ZnS	15,20	24,34	0,71	1,66	1,5	1,66	1,94	6,844
ZnSe	14,14	48,67	0,58	1,562	1,5	1,66	1,94	6,844
ZnTe	12,68	73,01	0,49	1,443	1,5	1,66	1,94	6,844
CdS	24,98	18,58	0,76	1,66	1,5	1,46	1,68	4,128
CdSe	23,23	37,15	0,65	1,562	1,5	1,46	1,68	4,128
CdTe	20,84	55,73	0,56	1,443	1,5	1,46	1,68	4,128
HgSe	39,39	32,76	0,62	1,562	1,9	2	1,53	3,17
HgTe	35,33	49,14	0,52	1,443	1,9	2	1,53	3,17
CuCl	15,48	18,77	0,91	2,078	1,8	1,75	2,03	6,844
CuBr	14,36	37,55	–	1,892	1,8	1,75	2,03	6,844
CuI	12,96	56,32	–	1,674	1,8	1,75	2,03	6,844
AgJ	21,3	42,88	–	1,674	1,8	1,42	1,7	4,128

(*) Valeur approchée.

dans la présentation de la charge en fonction de I et χ lors d'une publication précédente [6]. Cette troisième méthode est forcément entachée d'imprécision puisqu'elle utilise une échelle d'électronégativités et que ces échelles ont fait l'objet de nombreuses et longues discussions. Pour essayer de réduire cette imprécision, nous avons mentionné les valeurs de charges obtenues pour trois échelles différentes, avec pour résultat annexe de pouvoir comparer, de notre point de vue particulier, le plus ou moins bon accord de ces échelles avec les valeurs de charges obtenues par les deux premières méthodes.

Le tableau I groupe toutes les données utilisées pour nos calculs. Pour chaque composé, les colonnes 1 et 2 donnent les valeurs de Z/r' et Z'/r nécessaires au calcul de q_S, d'après [7], la colonne 3 les valeurs de l'ionicité λ_I, d'après [3], la colonne 4 les valeurs de l'énergie de première ionisation, d'après [8], mais exprimées en 10^{-11} erg, de manière à rapprocher la série des valeurs de q_{BV} de celles de q_S et q_{B-H} et faciliter leur comparaison, les colonnes 5, 6 et 7 les échelles d'électronégativité respectives χ_1 de Pauling, revue par Haïssinsky [9], puis χ_2 d'Allred et Rochow, plus récente, et enfin χ_3 de Mande, Deshmukh et Deshmukh qui, sans différer beaucoup de la précédente, présente sur elle l'avantage d'éviter une détermination arbitraire des constantes d'écran et celui de comporter des valeurs vraisemblables pour les gaz rares, les deux dernières d'après [10], la colonne 8 enfin les quantités $28/\sqrt{Z}$

TABLEAU II

Colonnes	1	2	3	4	5
Composés	q_S	q_{B-H}	q_{BV_1}	q_{BV_2}	q_{BV_3}
SiC	2,66	2,6	0,01	0,16	0,16
BN	1,18	–	1,5	1,45	0,43
AlN	2,08	–	1,91	2	1,97
AlP	1,55	1,64	0,5	0,59	0,56
AlAs	0,28	0,32	0,2	0,29	0,26
AlSb	−0,98	−0,6	−0,36	−0,27	−0,3
GaN	1,84	1,84	1,27	0,84	0,93
GaP	1,5	1,24 (*)	0,17	−0,27	−0,18
GaAs	0,49	0,32	−0,07	−0,51	−0,41
GaSb	−0,5	−0,52	−0,49	−0,93	−0,84
InN	1,6	1,76	0,76	0,91	1,08
InP	1,44	1,24	0,1	0,25	0,43
InAs	0,68	0,64	−0,04	0,1	0,29
InSb	−0,04	−0,16	−0,3	−0,15	0,04
MgTe	−0,08	–	0,81	0,71	0,39
ZnO	1,21	–	1,27	0,93	0,4
ZnS	1,06	0,84	0,35	0	−0,53
ZnSe	0,51	0,32	0,14	−0,21	−0,74
ZnTe	−0,03	−0,04	−0,13	−0,48	−1
CdS	0,97	1,04	0,21	0,26	−0,02
CdSe	0,57	0,6	0,08	0,14	−0,15
CdTe	0,19	0,24	−0,08	−0,02	−0,31
HgSe	0,29	0,48	−0,31	−0,39	0,03
HgTe	0	0,04	−0,43	−0,51	−0,09
CuCl	0,59	0,64	0,49	0,59	0,07
CuBr	0,38	–	0,17	0,27	−0,24
CuI	0,18	–	−0,25	−0,15	−0,66
AgI	0,24	–	−0,15	0,34	−0,03

(*) Valeur approchée.

en fonction de la valeur de Z, d'après [7]. La valeur χ_3 attribuée au mercure nous a été communiquée personnellement par le professeur C. Mande.

Le tableau II groupe les séries de valeurs de charges effectives statiques ainsi calculées. Pour chaque composé, la colonne 1 donne la valeur q_S obtenue par la première méthode, la colonne 2 la valeur q_{B-H} obtenue par la seconde et les colonnes 3, 4 et 5 les valeurs q_{BV_1}, q_{BV_2} et q_{BV_3} obtenues par la troisième en utilisant respectivement les électronégativités χ_1, χ_2 et χ_3.

Comparons les valeurs des colonnes 1 à 5 du tableau II : (*a*) un même métal a une charge algébrique d'autant plus faible que le non-métal auquel il est associé est plus lourd, c'est-à-dire plus déformable;

(*b*) cette charge devient fréquemment négative lorsque la dotation électronique du non-métal atteint le niveau 5 (Sb, Te, I);

(*c*) le point de charge q_{BV} nulle dépend de l'unité adoptée pour I et de l'échelle choisie pour χ, d'où une forte dispersion;

(*d*) les charges q_{BV_1} se rapprochent des charges q_S et q_{B-H} pour les composés AlX, tandis que les charges q_{BV_3} le font pour les composés InX.

Ces remarques distinguent nettement les charges calculées ici des charges dynamiques et n'indiquent pas qu'il puisse y avoir plusieurs types de charges statiques.

(*) Remise le 8 janvier 1979 et acceptée le 12 mars 1979.

[1] J. P. SUCHET, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 30 C.

[2] J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156.

[3] J. P. SUCHET et F. BAILLY, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 1965, p. 517.

[4] K. HÜBNER, *Ann. Physik*, 25, 1970, p. 97.

[5] S. S. BATSANOV, *Elektrootritsatel'nost' elementov i khimicheskaya sviaz'*, Izd. sibirsk. otd. A.N. S.S.S.R., Novosibirsk, 1962.

[6] J. P. SUCHET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 922.

[7] J. P. SUCHET, *Chemical Physics of Semiconductors*, van Nostrand, Londres, 1965, p. 117.

[8] H. M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B. W. STEINER et J. T. TERRON, *J. Phys. & Chem. Ref. Data*, 6, 1977, Supp. 1 (*Energetics of Gaseous Ions*, publ. Amer. Chem. Soc., Amer. Inst. Phys., Nat. Bureau Standard).

[9] M. HAISSINSKY, *J. Phys. Rad. (Fr.)*, 7, 1946, p. 7.

[10] C. MANDE, P. DESHMUKH et P. DESMUKH, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 10, 1977, p. 2293.

Laboratoire de Chimie structurale associé au C.N.R.S.,
Université René-Descartes, 4, *avenue de l'Observatoire,* 75006 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de nouveaux composés d'insertion du graphite : les mercurographitures de potassium et de rubidium.* Note (*) de **Mohamed El Makrini, Philippe Lagrange, Daniel Guérard** et **Albert Hérold,** présentée par Georges Champetier.

Alors que le mercure seul ne peut s'insérer dans le graphite, les amalgames de composition KHg et RbHg réagissent avec le graphite par insertion simultanée du mercure et du métal alcalin. Les composés lamellaires de premier stade ainsi préparés sont très riches en métal et répondent à la formule $MHgC_4$.

Whereas mercury is unable to intercalate alone in graphite, the amalgams of composition KHg and RbHg react with graphite, by simultaneous intercalation of mercury and alkali metal. The first stage lamellar compounds prepared in this way are very rich in metal: their formula is $MHgC_4$.

Par leur caractère fortement électropositif, les métaux alcalins lourds ont la propriété bien connue de réagir facilement avec le graphite ([1], [2]) : l'alcalin pénètre entre les feuillets carbonés, les écarte et s'installe sous forme de plans métalliques insérés entre les couches graphitiques. Ce processus donne naissance à une série de composés lamellaires de formules MC_8 (premier stade) et MC_{12n} (stade n supérieur à 1), avec M = K, Rb et Cs. Dans tous les cas, le métal s'insère entre les plans de graphite sous forme d'une couche monoatomique en épitaxie sur le pavage hexagonal des atomes de carbone. L'étude structurale de ces composés a fait l'objet de nombreux travaux ([3] à [9]).

Les métaux moins électropositifs, comme le lithium [10], les alcalino-terreux [11] et les lanthanoïdes [12], s'insèrent beaucoup moins facilement dans le graphite que les alcalins lourds : ils peuvent conduire néanmoins à la formation de graphitures de formule générale MC_{6n}.

En raison de son caractère trop faiblement électropositif, le mercure, lui, ne réagit pas avec le graphite. Aussi, les tentatives d'insertion de mercure liquide ou vapeur sont-elles toujours restées vaines. Potassium et mercure forment un composé défini à point de fusion élevé (178°C) de formule KHg [13]. Sa structure cristalline a été établie par Duwell et Baenziger [14].

Fondu ou vaporisé, cet amalgame réagit sur le graphite avec insertion simultanée d'alcalin et de mercure. Le ternaire ainsi obtenu possède l'éclat métallique et une couleur cuivre (rose, s'il est synthétisé à partir de graphite pyrolytique, brun foncé, à partir d'une poudre). Au cours de l'insertion, la prise de masse d'un échantillon est de 499 %. Et un dosage chimique indique que le ternaire contient un atome de mercure pour un atome de potassium : sa formule est $KHgC_4$.

Il s'agit d'un composé de premier stade. La dilatation selon l'axe $\vec{c}$ est très importante, puisqu'elle est voisine de 203 %. Sa période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ vaut $I_c = 10,16$ Å, ce qui correspond à un accroissement de la distance interplanaire du graphite de 6,81 Å, valeur plus de trois fois supérieure à celle observée pour KC_8 (1,97 Å). Repéré dans un système hexagonal, son paramètre a est voisin de 4,92 Å.

Le rapport métal/carbone de ce composé, égal à 1/2, est le plus élevé qui ait été obtenu jusqu'ici. Ce fait, ainsi que la valeur élevée de la distance interplanaire, conduisent à admettre l'existence de plusieurs couches métalliques dans les intervalles entre feuillets : probablement, deux couches de potassium au contact des plans carbonés encadrant une couche (ou une double couche) de mercure. Il faut noter, à ce propos, que des couches insérées

multiples ont déjà été signalées dans les composés ternaires graphite-potassium-hydrogène [15] et graphite-sodium-baryum [16]. L'étude radiocristallographique systématique d'un échantillon monocristallin permettra d'établir la structure de ce nouveau ternaire.

Dans le tableau, nous comparons les deux composés lamellaires de premier stade KC_8 et $KHgC_4$.

Formule	KC_8	$KHgC_4$
Prise de masse	41 %	499 %
Dilatation selon l'axe $\vec{c}$	59 %	204 %
Distance interplanaire I_c	5,32 Å	10,16 Å
Couleur	Jaune (bronze)	Rose (cuivre)
Densité cristallographique	2,02	4,49

Il a également été possible de préparer le ternaire graphite-potassium-mercure de 2e stade, de formule $KHgC_8$. C'est un composé bleu, de période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ égale à 13,51 Å (10,16+3,35). Les couches insérées sont semblables à celles contenues dans $KHgC_4$, puisqu'elles ont même composition et même épaisseur.

Le composé de 3e stade n'a pu être préparé qu'en mélange avec le composé de 2e stade. Sa période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ a cependant pu être mesurée : elle est voisine de 16,86 Å (10,16+2 × 3,35).

Il est intéressant de noter que les ternaires graphite-sodium-baryum, qui pourraient être rapprochés des composés graphite-potassium-mercure, s'en distinguent notablement sur plusieurs points :

— l'alliage Na-Ba n'a pas permis, jusqu'ici, d'obtenir des composés plus riches en métal que le second stade; en outre, le feuillet métallique inséré y est également beaucoup moins riche (C/Na+Ba voisin de 4, C/K+Hg égal à 2);

— l'épaisseur du feuillet NaBaNa, égale à 4,03 Å, est beaucoup plus faible que celle du feuillet KHgK (6,81 Å);

— le rapport Hg/K égal à 1 est constant, alors que le rapport Na/Ba, peu reproductible, varie largement (de 1,6 à 6).

Le rubidium et le mercure ne forment pas de composé défini de formule RbHg [13]. Cependant, l'amalgame répondant à cette composition réagit également avec le graphite, qu'il soit liquide ou vapeur.

Le composé de premier stade est encore rose et répond à la formule $RbHgC_4$. La prise de masse correspondante est voisine de 598 %. La dilatation selon l'axe $\vec{c}$ est de 221 % (période d'identité I_c = 10,76 Å; accroissement de distance interplanaire : 7,41 Å).

Il est intéressant de comparer les écarts de distances interplanaires entre KC_8 et RbC_8 (7,9) d'une part et $KHgC_4$ et $RbHgC_4$ d'autre part :

$$KC_8\text{-}RbC_8 : \Delta I_c = 0{,}30\ \text{Å},$$

$$KHgC_4\text{-}RbHgC_4 : \Delta I_c = 0{,}60\ \text{Å}.$$

Le fait que le second soit le double du premier nous conduit à penser que la couche insérée dans le ternaire $MHgC_4$ contient bien deux feuillets de métal alcalin, puisque les binaires MC_8 renferment, quant à eux, des monocouches de métal.

Il n'existe pas non plus de composé défini CsHg [13]. Toutefois, l'amalgame fondu ou sa vapeur réagit encore avec le graphite. Cette fois, la réaction est très différente puisqu'il n'apparaît que le binaire CsC_8, contenant vraisemblablement une faible quantité de

mercure. Ici, le césium est extrait de l'amalgame par le graphite. Il se pourrait que le déséquilibre entre l'affinité du césium pour le graphite et son affinité pour le mercure soit trop grand pour permettre la formation d'un ternaire.

(*) Remise le 5 février 1979, acceptée le 12 mars 1979.

[1] K. Fredenhagen et G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 158, 1926, p. 249.
[2] A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 999.
[3] A. Schleede et M. Wellmann, *Z. Phys. Chem.*, B 18, 1932, p. 1.
[4] W. Rüdorff et E. Schulze, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 277, 1954, p. 156.
[5] G. M. Wolten, *N.A.A.-S.R.*, 1960, p. 4545.
[6] D. E. Nixon et G. S. Parry, *J. Phys. C* (*Solid St. Phys.*), 2.2, 1969, p. 1732.
[7] P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, *Ann. Chim. Fr.*, 3, n° 2, 1978, p. 143.
[8] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini et A. Hérold, *Carbon*, 16, n° 4, 1978, p. 285.
[9] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini et A. Hérold, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 179.
[10] D. Guérard et A. Hérold, *Carbon*, 13, n° 4, 1975, p. 337.
[11] D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 455; 280, 1975, p. 729.
[12] D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 929.
[13] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, New York, 1958.
[14] E. J. Duwell et N. C. Baenziger, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 705.
[15] P. Lagrange et A. Hérold, *Carbon*, 16, n° 4, 1978, p. 235.
[16] D. Billaud et A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, partie I, 1978, p. 131.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy-I, Case officielle, n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Calcul des exaltations de susceptibilité diamagnétique des hétérocycles conjugués d'intérêt biochimique au moyen d'une méthode de Hartree-Fock-Roothaan couplée semi-empirique.* Note (*) de **Abdou Boucekkine** et **José Gayoso**, présentée par Fernand Gallais.

Les exaltations de susceptibilité diamagnétique de quatorze hétérocycles d'intérêt biochimique ont été calculées dans le cadre d'une méthode SCF-Π, couplée, semiempirique. L'accord entre la théorie et l'expérience est meilleur avec la systématique de Haberditzl qu'avec celle de Pascal.

The diamagnetic susceptibility exaltations of fourteen heterocycles of biochemical interest have been calculated in the framework of a semi-empirical coupled SCF-Π method. The agreement between the theory and experiment is better with the Haberditzl increment system than with the one originally developed by Pascal.

1. Introduction, définitions, méthodes. — L'exaltation de susceptibilité diamagnétique Λ, peut être définie comme la différence entre la susceptibilité molaire, χ_M, mesurée pour un composé donné et celle, $\chi_{M'}$, obtenue pour un cyclopolyène de même structure au moyen d'une systématique empirique additive : $\Lambda = \chi_M - \chi_{M'}$. L'exaltation Λ, constitue, en quelque sorte, un analogue diamagnétique de l'énergie de résonance. J. Dauben, J. D. Wilson, et J. L. Laïty ([1]) ont, récemment, mis en évidence l'utilité de Λ comme critère d'aromaticité. A. Pacault ([2]) a montré que Λ est approximativement égale au tiers de la susceptibilité de cycle χ_π^c ($\Lambda = \chi_\pi^c/3$) ([2]). Il est, cependant, aisé en revenant à la définition même de Λ, d'obtenir une formule plus complète

$$(1)\quad \begin{cases} \Lambda = \dfrac{e^2}{12mc^2} \sum_r \sum_s \sum_u (p_{rs}^0 - \overline{p}_{rs}^0) L_{rs,u} + \dfrac{1}{3}\chi_\pi^c, \\ L_{rs,u} = (\varphi_r | (\mathbf{u} \wedge (\mathbf{r} - \mathbf{R}_s))^2 | \varphi_s), \quad u = x, y, z. \end{cases}$$

Dans l'expression (1) e et m désignent la charge et la masse de l'électron et c représente la vitesse de la lumière. Les densités électroniques et les ordres de liaison π du composé, pris en considération, sont notés p_{rr}^0 et p_{rs}^0; ces mêmes grandeurs sont désignées par $\overline{p}_{rr}^0$ et $\overline{p}_{rs}^0$ lorsqu'il s'agit du cyclopolyène fictif, à structure localisée correspondant; $\mathbf{u}$ désigne le vecteur unitaire de l'une des directions **ox**, **oy** ou **oz** du trièdre de référence, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}_s$ sont les rayons vecteurs de l'électron et du centre de l'atome portant l'orbitale φ_s.

A. Veillard, B. Pullman et G. Berthier ([3]), ont appliqué, en 1961, la méthode de London-Hückel ([4]) à une série de molécules comprenant, en particulier, les bases puriques et pyrimidiques. Les susceptibilités magnétiques moyennes des bases puriques et pyrimidiques ont été déterminées expérimentalement par G. Fourche et coll. ([5]) en 1966. La comparaison des résultats théoriques de Pullman et coll. ([3]) et des exaltations empiriques de Pacault et coll. ([5]), fait apparaître un certain désaccord numérique.

Les anisotropies magnétiques moléculaires $\Delta\chi$ des purines et pyrimidines biologiques ont été évaluées en 1968, par C. Giessner-Prettre et B. Pullman ([6]) dans le cadre de la théorie empirique du diamagnétisme proposé par J. A. Pople ([7]). Ces anisotropies sont données par

$$(2)\quad \Delta\chi = \sum_R \chi_P^R + \chi_\pi^c,$$

expression dans laquelle $\Delta\chi_P^R$ désigne une contribution atomique paramagnétique locale qui ne diffère de zéro que pour des atomes ayant des orbitales atomiques de type p ou d.

Les termes $\Delta\chi_P^R$ font intervenir à la fois les systèmes π et σ. Giessner-Prettre et Pullman ([6]) ont calculé la contribution χ_π^c due à la délocalisation autour des cycles, au moyen de la méthode SCF-Π de Pople ([8]), en utilisant les paramètres proposés par H. Berthod, C. Giessner-Prettre et A. Pullman ([9]) et la technique des perturbations couplées de G. G. Hall et A. Hardisson ([10]). Les anisotropies théoriques ainsi obtenues ont été comparées, par Giessner-Prettre et Pullman ([6]) aux valeurs 3 Λ déterminées par Pacault et coll. ([5]) à partir des susceptibilités moyennes mesurées et de la systématique de Pascal ([11]). Cette façon de procéder appelle plusieurs remarques. D'une part elle suppose que l'anisotropie expérimentale, $\Delta\chi_{exp}$, puisse être évaluée au moyen de la relation simple $\Delta\chi_{exp} = 3\,\Lambda$. Or cette relation n'a pas de bases théoriques solides. Comme nous le verrons plus loin, pour les composés à caractère aromatique, le premier terme de (1) est relativement petit et on peut, dans ce cas, écrire approximativement $\chi_\pi^c \simeq 3\,\Lambda$. En tenant compte de la formule (2) il apparaît donc que 3 Λ ne représente qu'une valeur approchée de l'exaltation d'anisotropie. D'autre part, pour un même composé, les valeurs de Λ varient assez nettement d'une systématique à l'autre. L'exaltation de susceptibilité moyenne du Benzène est, par exemple, de $-17{,}6.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. $mole^{-1}$ si on utilise la systématique de Pascal ([11]) et de $-13{,}7.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. $mole^{-1}$ si on emploie celle, plus récente, de W. Haberditzl ([12]). Enfin, l'exaltation Λ constitue un critère d'aromaticité bien défini, ce qui n'est pas le cas de l'anisotropie moléculaire $\Lambda\chi$. Il nous a donc semblé intéressant de reprendre le travail de Giessner-Prettre et Pullman ([6]) en basant la comparaison entre la théorie et l'expérience sur les exaltations de susceptibilités moyennes. Celles-ci seront calculées théoriquement au moyen de la formule (1) et évaluées empiriquement à l'aide de la systématique de Haberditzl ([12]) qui, apparemment est plus élaborée que celle de Pascal ([11]). Les calculs seront effectués en appliquant la méthode SCF-Π de Pople ([8]) avec une paramétrisation que nous avons décrite, antérieurement à cette Note [([13]), ([14])]. Comme Giessner-Prettre et Pullman ([6]), nous admettrons l'approximation de London ([4]), lors du calcul des intégrales liées à la présence du champ magnétique. Les susceptibilités de cycle χ_π^c seront déterminées numériquement à l'aide de la technique des perturbations couplées de Hartrée-Fock proposée par R. M. Stevens, R. M. Pitzer et W. N. Lipscomb ([15]).

TABLEAU I

Exaltations de susceptibilité moyenne des hétérocycles conjugués d'intérêt biologique (a)

	ρ_P (*b*)	ρ_H (*c*)	ρ^1_{MH}	ρ^2_{MH}	$^1_{GP}$	$^2_{GP}$ (*d*)	$^1_{MP}$	$^2_{MP}$ (*e*)
Indole	1,99	1,77	1,60	1,60	–	–	1,41	1,43
Purine	1,43	1,67	–	–	1,38	1,38	1,17	1,20
Adénine	1,29	1,40	1,12	1,18	1,26	1,32	1,11	1,18
Hypoxanthine	1,19	1,13	0,70	0,81	0,71	0,84	0,58	0,73
Pyrimidine	0,76	0,99	–	–	0,93	0,93	0,79	0,81
Guanine	1,05	0,86	0,62	0,77	0,68	0,85	0,48	0,67
Acide urique	1,23	0,73	0,24	0,56	0,25	0,64	0,18	0,56
Xanthine	1,01	0,70	0,44	0,60	0,50	0,68	0,48	0,66
Imidazole	0,63	0,66	0,39	0,40	0,41	0,42	0,21	0,37
Cytosine	0,66	0,55	0,28	0,39	0,27	0,41	0,26	0,39
Uracile	0,68	0,37	0,11	0,25	0,11	0,28	0,07	0,24
Acide barbiturique	0,90	0,24	−0,01	0,16	–	–	0,07	0,26
Ptéridine	–	–	1,98	1,93	–	–	1,90	1,93
Acide Orotique	–	–	0,10	0,26	–	–	0,06	0,20

Commentaires. (*a*) $\rho = \Lambda/\Lambda_B$, Λ_B : exaltation du benzène; (*b*) $\Lambda_{BP} = 17{,}6$ (en -10^{-6} u.e.m. CGS) ([11]); (*c*) $\Lambda_{BP} = 13{,}7$ ([12]); (*d*) $(\chi_\pi^c/3)_{GP} = 9{,}93$ ([6]); (*e*) $(\chi_\pi^c/3)_{MP} = 11{,}64$ (ce travail).

2. Présentation des résultats, discussion, conclusions. — Les quatorze hétérocycles pris en considération se trouvent sous la forme lactame à l'exception de l'acide barbiturique. Remarquons, de plus, que la thymine, qui est un méthyl-uracile, devrait posséder une exaltation de susceptibilité voisine de celle de l'uracile. Le tableau I rassemble les résultats obtenus. Les exaltations ont été exprimées en prenant comme unité l'exaltation Λ_B du benzène : $\rho=\Lambda/\Lambda_B$. Les première et deuxième colonnes de ce tableau correspondent aux exaltations expérimentales, ρ_P et ρ_H, déterminées à partir des mesures de susceptibilités de Pacault et coll. (2), en utilisant successivement les systématiques de Pascal (P) et de Haberditzl (H). Dans ce tableau nous comparons les valeurs ρ^1_{MH} et ρ^2_{MH} résultant des χ^c_π déterminés en méthode de Hückel (MH) par Pullman et coll. (3) à celles ρ^1_{GP} et ρ^2_{GP} obtenues à partir des χ^c_π de Giessner-Prettre et Pullman (GP) et à celles ρ^1_{MP} ρ^2_{MP} calculées dans ce travail. Les rapports ρ^1_{MH}, ρ^1_{GP} et ρ^1_{MP} ont été déterminés en utilisant la formule approchée de Pacault (2) alors que les valeurs ρ^2_{MH}, ρ^2_{GP} et ρ^2_{MP} ont été obtenues au moyen de la formule complète donnée en (1). Les divers procédés empiriques et théoriques permettant d'accéder aux exaltations de susceptibilité sont comparés dans le tableau II.

Tableau II

Corrélations entre les valeurs de ρ obtenues au moyen des divers procédés empiriques et théoriques

	P/H	P/MH1	P/MH2	P/GP1	P/GP2	P/MP1	P/MP2
δ.....	0,252	0,509	0,391	0,377	0,258	0,501	0,368
σ.....	0,823	0,845	0,900	0,647	0,800	0,783	0,852

	MH2/GP2	H/MH1	H/MH2	H/GP1	H/GP2	H/MP1	H/MP2
δ.....	0,060	0,262	0,169	0,256	0,131	0,345	0,218
σ.....	0,997	0,979	0,987	0,958	0,965	0,963	0,974

Commentaires : P → ρ_P, H → ρ_H, MH1 → ρ^1_{MH}, MH2 → ρ^2_{MH}, etc.; δ, écart moyen absolu; σ, coefficient de corrélation.

Les résultats présentés dans ces tableaux appellent les commentaires suivants :

(*a*) l'accord entre les exaltations empiriques et théoriques s'améliore, très nettement, lorsqu'on remplace la systématique de Pascal (11) par celle de Haberditzl (12);

(*b*) la prise en compte des termes locaux rapproche, assez sensiblement, les exaltations empiriques et théoriques. La formule rigoureuse donnée en (1) est donc préférable à celle proposée initialement par Pacault (2);

(*c*) les diverses techniques théoriques sont en meilleur accord que les deux systématiques empiriques de Pascal et de Haberditzl;

(*d*) les valeurs de ρ, déterminées dans ce travail, sont pratiquement équivalentes à celles obtenues à partir des χ^c_π de Giessner-Prettre et Pullman (6);

(*e*) malgré sa simplicité la méthode de Hückel fournit des exaltations tout à fait comparables à celles des techniques SCF-Π couplées.

Signalons enfin, que la comparaison de nos résultats avec ceux de Giessner-Prettre et Pullman (6) montre que les termes locaux ont, dans l'expression de $\Delta\chi$, un poids beaucoup plus grand que dans celle de 3 Λ. Les formules (1) et (2) indiquent, cependant, que ces deux grandeurs doivent varier de façon parallèle. Ceci explique le fait que Giessner-Prettre et

Pullman [6] aient obtenu un bon accord entre les $\Delta\chi$ calculés au moyen de la formule (2) et les valeurs 3 Λ déterminées à l'aide de la systématique de Pascal, bien que, en toute rigueur, ces deux grandeurs ne répondent pas à la même définition.

Il est intéressant de confronter les valeurs de ρ aux échelles de radiorésistance [[16], [5], [3]]. L'aromaticité augmente, en effet avec ρ et il devrait en être de même de la résistance aux radiations. Expérimentalement, les échelles sont les suivantes : adénine > guanine ≫ cytosine > uracile et adénine > hypoxanthine > guanine > xanthine > acide urique. Toutes les techniques théoriques utilisées sont en accord avec ces deux échelles et il en est de même en ce qui concerne la systématique de Haberditzl. Celle de Pascal classe, par contre, l'acide urique en seconde position. Les exaltations ne sont pas de vraies grandeurs expérimentales. Leur détermination empirique comporte toujours une part d'incertitude. Il est donc prudent de ne baser une échelle d'aromaticité sur la notion d'exaltation que si on a pu dégager, au préalable, un accord suffisant entre les valeurs théoriques et empiriques. La systématique de Haberditzl et la définition théorique [1] tendent à favoriser le succès d'une telle démarche. Nos résultats confirment l'échelle d'exaltations de susceptibilité établie, pour les hétérocycles conjugués d'intérêt biologique, par Veillard, Pullman et Berthier [3], puis par Giessner-Prettre et Pullman [6]. Nous pensons cependant, avoir contribué à placer cette échelle dans un cadre plus rigoureux et sur des bases plus fermes.

(*) Remise le 11 septembre 1978.

(1) J. Dauben, J. D. Laity et J. L. Wilson, *org. Chem.*, 16, n° 2, 1971, p. 167.
(2) A. Pacault, *Ann. Chim.*, Paris, 12, n° 1, 1946, p. 257; *Rev. Scient.*, 86, 1948, p. 38.
(3) A. Veillard, B. Pullman et G. Berthier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2321.
(4) F. London, *J. Phys. Radium*, 8, 1937, p. 397.
(5) G. Fourche, A. Pacault, P. Bothorel et J. Hoarau, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1813.
(6) C. Giessner-Prettre et B. Pullman, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 933.
(7) J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 53; 41, 1964, p. 2559.
(8) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(9) H. Berthod, C. Giessner-Prettre et A. Pullman, *Théor. Chim. Acta*, 5, 1965, p. 53.
(10) G. G. Hall et A. Hardisson, *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 1962, p. 328.
(11) P. Pascal, *Ann. Phys. Chim.*, 19, 1910, p. 5; 25, 1912, p. 289; 29, 1913, p. 219.
(12) W. Haberditzl et R. Friche, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 45.
(13) J. Gayoso, H. Bouanani et A. Boucekkine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 538.
(14) A. Poucekkine, *Thèse d'État*, Université d'Alger, juin 1977, p. 37.
(15) R. M. Stevens, R. M. Pitzer et W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 550.
(16) B. et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley, New York, 1963, p. 367 à 283.

Faculté des Sciences, Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie quantique, 2, *rue Didouche Mourad, Alger, Algérie.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Le Z α, β-dinitrostilbène : un nouveau réactif pour le dosage colorimétrique des amines primaires et secondaires.* Note (*) de **Pierre Dubois, Pierre Levillain** et **Claude Viel**, présentée par Gaston Charlot.

Les auteurs proposent le Z α, β-dinitrostilbène comme nouveau réactif de dosage colorimétrique des amines primaires et secondaires suffisamment basiques et non encombrées. Selon les conditions opératoires, il est possible de doser préférentiellement les différentes classes d'amines. Les méthodes proposées offrent une bonne sensibilité ainsi qu'une bonne reproductibilité.

The authors propose Z α, β-dinitrostilbene as new reagent for the colorimetric determination of primary and secondary amines provided these compounds are sufficiently basic and sterically unhindered. Depending on the experimental conditions it is possible to determine preferentially the different classes of amines. The proposed methods are sensitive and show a satisfactory reproductivity.

Le Z α, β-dinitrostilbène (DNS), **1**, s'obtient aisément par nitration de l'acide E stilbène α-carboxylique par le peroxyde d'azote ([1], [2]). Ce stilbène dinitré additionne spécifiquement l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, pour conduire avec de bons rendements aux Z α-amino β-nitrostilbènes correspondants **2** ([1], [3]).

Compte tenu de la sélectivité et du haut rendement de l'addition du nucléophile aminé sur le dérivé dinitré d'une part, de la différence caractéristique entre les maximums d'absorption des espèces dinitrée et énaminonitrées d'autre part, nous avons pensé que l'α, β-dinitrostilbène pourrait constituer un nouveau réactif des amines primaires et secondaires permettant le dosage colorimétrique de ces composés.

Notre hypothèse de travail s'est trouvée vérifiée.

Des résultats obtenus sur un nombre suffisamment représentatif d'amines de structures diverses, et consignés dans le tableau, il ressort que le Z α, β-dinitrostilbène permet de réaliser commodément le dosage des amines primaires et secondaires, aliphatiques, cyclaniques, aryliques, arylaliphatiques ou hétérocycliques, dans la mesure où la fonction amine est suffisamment basique, et dans celle où son voisinage immédiat n'est pas trop encombré. Ainsi, par exemple, l'*ortho*nitraniline, la diphénylamine et la N-phényl β-naphtylamine, trop peu basiques [4], ne réagissent pas, de même que la tertiobutylamine, la diisopropylamine, le diméthyl-2.4 amino-3 pentane, et l'α-méthyléthylène imine, trop encombrées. L'isopropylamine et l'amino-2 butane, moins encombrés, conduisent à une réaction positive mais de sensibilité moindre que celle des autres amines primaires non encombrées.

Nous avons également observé que les diamines présentent une intensité d'absorption double de celle des monoamines correspondantes, ce qui signifie que les deux fonctions amine réagissent simultanément avec le réactif.

Pour la mise au point des conditions de dosage, nous avons étudié systématiquement l'influence des paramètres suivants : concentration du réactif, température et temps de réaction, solvant, pH, action de la lumière. Nous avons ainsi mis au point trois pro-

tocoles expérimentaux qui permettent de doser plus spécifiquement les unes ou les autres classes d'amines, et un autre protocole qui offre l'avantage de pouvoir doser une amine aromatique en présence de concentrations d'amines non aromatiques allant jusqu'à 100 fois celle de l'arylamine.

Les conditions de dosage offrant la meilleure sensibilité pour une classe déterminée d'amine sont les suivantes :

— pour les *amines aliphatiques primaires* (technique n° 1) :

1 ml d'une solution dioxannique $0{,}67.10^{-3}$ M de DNS et 1 ml d'une solution d'amine [5] dans le même solvant sont chauffés 15 mn au bain-marie bouillant puis abandonnés 15 mn sous l'eau froide, le tout à l'obscurité. La lecture s'effectue ensuite à 368 nm;

— pour les *amines aliphatiques et hétérocycliques secondaires* (technique n° 2) : protocole identique si ce n'est que l'on utilise une solution dioxannique 2.10^{-3} M de réactif. La lecture s'effectue au maximum d'absorption entre 410 et 415 nm;

— pour les *amines aromatiques primaires et secondaires* (technique n° 3) : on utilise une solution $0{,}67.10^{-3}$ M de DNS et un protocole de dosage identique aux deux premiers, le dioxanne étant remplacé par un mélange dioxanne-eau (1 volume pour 2 volumes).La lecture s'effectue à 390 nm pour les amines aromatiques primaires et à 435 nm pour les amines aromatiques secondaires;

— pour les *amines aromatiques primaires et secondaires en mélange avec d'autres amines non aromatiques* (technique n° 4) : on abandonne 30 mn à la température du laboratoire,

TABLEAU

Amine	λ_{max} (nm)	$\Delta\varepsilon$ [9]	Limites de dosage (M/l)
	Amines aliphatiques primaires		
Technique n° 1 :			
éthylamine	368	10 800	$1{,}5.10^{-5}$-$1{,}5.10^{-4}$
n-butylamine	»	11 600	$1{,}5.10^{-5}$-$1{,}5.10^{-4}$
i-propylamine	»	7 000	3.10^{-5}- 2.10^{-4}
sec. butylamine	»	5 000	4.10^{-5}- 8.10^{-4}
benzylamine	»	10 800	$1{,}5.10^{-5}$-$1{,}5.10^{-4}$
diamino-1.3 propane	»	19 400	1.10^{-5}- 8.10^{-5}
	Amines aliphatiques et hétérocycliques secondaires		
Technique n° 2 :			
dipropylamine	415	7 100	3.10^{-5}- 2.10^{-4}
diéthylamine	410	8 800	2.10^{-5}- 2.10^{-4}
pipéridine	415	9 200	2.10^{-5}- 2.10^{-4}
pyrrolidine	410	10 500	$1{,}5.10^{-5}$-$1{,}5.10^{-4}$
	Amines aromatiques		
Technique n° 3 :			
aniline	390	12 300	$1{,}5.10^{-5}$-$1{,}5.10^{-4}$
p-toluidine	390	9 800	2.10^{-5}-$1{,}5.10^{-4}$
benzidine	390	16 600	10^{-5}- 10^{-4}
N-méthyl aniline	435	5 400	$3{,}5.10^{-5}$- 3.10^{-4}
	Amines aromatiques		
Technique n° 4 :			
aniline	390	13 650	4.10^{-5}-$3{,}5.10^{-4}$
p-toluidine	390	12 300	4.10^{-5}-$3{,}5.10^{-4}$
benzidine	390	25 100	2.10^{-5}- 2.10^{-4}
N-méthyl aniline	435	7 000	$8{,}5.10^{-5}$- 7.10^{-4}

vers 20°, 2 ml de DNS $0{,}5.10^{-3}$ M en solution méthanolique, 1 ml d'amine [5] dans le même solvant, et 3 ml d'une solution aqueuse du tampon pH 4 constituée par de l'acide citrique 0,1 M et du phosphate disodique 0,2 M [6].

La lecture de l'absorption est effectuée à 390 nm pour les amines aromatiques primaires et à 435 nm pour les secondaires.

Les limites de concentrations dosables des différentes amines étudiées figurent dans le tableau. Les techniques que nous proposons donnent d'excellents résultats aussi bien sur le plan de la linéarité que sur celui de la sensibilité et de la reproductibilité.

Il convient enfin de signaler que la réaction d'addition des amines est infiniment plus lente avec le E α, β-dinitrostilbène, isomère obtenu aisément par photoirradiation du Z α, β-dinitrostilbène ([7], [8]).

(*) Remise le 5 mars 1979.

[1] J. C. Doré et C. Viel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1675.

[2] J. C. Doré et C. Viel, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 673.

[3] I. Alladé, R. Colau, J. C. Doré et C. Viel (à paraître).

[4] D. D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworth, Londres, 1965.

[5] Solution d'amine dont la concentration est ajustée par dilution ou par ajout pour être comprise dans les limites du dosage.

[6] C. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 37e éd., 1955, p. 1615.

[7] C. Bellec, R. Colau, S. Deswarte, J. C. Doré et C. Viel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 885.

[8] C. Bellec, D. Bertin, R. Colau, S. Deswarte, P. Maitte et C. Viel *J. Het. Chem.* (soumis pour publication).

[9] Le coefficient d'extinction moléculaire apparent Δε est calculé d'après la pente de la droite d'étalonnage statistique. Il ne correspond pas exactement au coefficient d'extinction moléculaire vrai car la réaction consomme du DNS qui absorbe également aux longueurs d'onde de lecture.

P.D. et P.L. : *Faculté de Pharmacie,*
2, bis *boulevard Tonnellé*, 37032 *Tours Cedex;*
C.V. : *Faculté de Pharmacie de Tours*
et *Centre d'études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,*
C.N.R.S., 2. *rue Henri-Dunant*, 94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'une désoxy-*11 *prostaglandine.* Note (*) de **Marcel Fétizon, Marie-Thérèse Montaufier** et **Jeanine Rens,** présentée par Alain Horeau.

La synthèse d'une désoxy-11 prostaglandine, l'acide (±) dihydroxy-11, 15 prostadiène-5 *cis*-13 *trans* oique, a été réalisée à partir du furfural et de l'acide lévulique. La voie choisie permet aisément d'obtenir des prostaglandines modifiées utilisant le même intermédiaire en C_{10}.

A synthesis of a 11-*deoxyprostaglandin* (±) *acid has been carried out from furfural and levulinic acid. Modified prostaglandins can be easily prepared using the same* C_{10} *intermediate.*

Les désoxy-11 prostaglandines, telles que **1**, possèdent beaucoup des propriétés physiologiques des prostaglandines naturelles. Leur synthèse, déjà réalisée de plusieurs manières (1), présente donc de l'intérêt.

On peut aisément constater qu'il existe une symétrie cachée dans cette molécule, formellement construite à partir de deux unités en C_5 et de l'unité en C_{10} **2**. Celle-ci peut être préparée par une suite de réactions simples à partir de dicéto-4,7 décanedioate d'éthyle **3** *a* $C_{14}H_{22}O_6$.

La synthèse de **3** *a* [(2), (3)] est réalisée à partir de l'acide furfurylidène-5 lévulique **4** $C_{10}H_{10}O_4$, par traitement en milieu acide, dans l'éthanol. L'acide correspondant **3** *b*, a été obtenu par dégradation de l'anémonine **5** (4).

Le dicétodiester **3** *a*, F 41-43°, est cyclisé et hydrolysé en milieu légèrement basique et *sous argon* en **6**, F 129° (5) $C_{10}H_{12}O_5$ (des traces d'oxygène provoquent la formation de goudrons).

Par hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon de bois, on obtient une seule substance, F 135° (6), $C_{10}H_{14}O_5$, qui est *trans*, d'après l'analyse de son spectre de RMN ^{13}C (7). Elle demeure inchangée par traitement prolongé à température ordinaire en milieu acide.

Une réduction du cétodiacide **7** par le L-sélectride (8) (3 moles par mole de **7**) à −78°C dans le THF et sous argon, fournit après hydrolyse l'acide-lactone **8** *a*, $C_{10}H_{14}O_4$, F : 100-101°, caractérisé par ses spectres infrarouge, de RMN ^1H et ^{13}C.

L'ester méthylique correspondant **8** *b*, $C_{11}H_{16}O_4$, est réduit sélectivement en lactol par le disiamylborane (9). Le produit brut, traité par le méthanol en milieu acide (10), fournit le mélange d'acétals esters épimères **9**, $C_{12}H_{20}O_4$.

La double liaison est introduite par la méthode de Reich (11) (action du bromure de phénylsélénium, préparé *in situ*, sur **9**, en présence de diisopropylaminolithium dans le THF, à − 78°C, suivie d'une oxydation).

L'ester éthylénique **10** *a*, $C_{12}H_{18}O_4$, est *trans* (infrarouge $\delta_{CH} = 965$ cm^{-1}; RMN ^1H, $^3J_{H-H}$ oléfinique : 15 Hz, RMN ^{13}C).

Il est réduit en alcool **10** *b*, $C_{11}H_{18}O_3$, à l'aide de l'hydrure de diisobutylaluminium (Dibal) (10), puis oxydé en aldéhyde **10** *c* (Ag_2CO_3/célite dans le benzène à reflux) (12).

L'addition du bromure de *n*-amyl magnésium sur l'aldéhyde **10** *c* donne le mélange d'épimères 15 R et 15 S, **10** *d*, $C_{16}H_{28}O_3$.

Après acétylation et déblocage du groupe protecteur acétal, à l'aide d'une trace d'acide *p*-toluène sulfonique dans un mélange *t*-butanol/eau, d'après les méthodes décrites (13), on effectue une réaction de Wittig [(14), (15)] avec l'ylure correspondant au bromure de

3a R = C_2H_5

3b R = H

8a R = H

8b R = CH_3

10a R = $COOCH_3$

10b R = CH_2OH

10c R = CHO

10d R = CH(OH) − C_5H_{11}

carboxy-4 butyltriphénylphosphonium. On obtient un mélange des épimères 15 R et 15 S du dihydroxyacide **1**, séparables par chromatographie sur colonne ([16]). **1** est caractérisé par son spectre de masse et son spectre de RMN ^{1}H, identique au spectre publié ([17]).

Cette synthèse se prête à de multiples modifications de la chaîne non acide ; en particulier, une série d'analogues, de structure générale **11**, peut être obtenue à partir de l'ester **9**.

(*) Remise le 11 décembre 1978.

(1) J. F. Bayli, T. Bogli, R. Deghenghi et K. Wiesner, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 465; M. P. L. Caton, E. C. J. Coffee et G. L. Watkins, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 773; P. Crabbé et A. Guzman, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 115.

(2) E. A. Kehrer et E. Hofacker, *Ann.*, 294, 1897, p. 167.

(3) *Organic Synthesis*, 33, p. 25; N. Yoda, *Die Makromol. Chem.*, 55, 1962, p. 174.

(4) H. Meyer, *Monatsch. fur Chem.*, 20, 1899, p. 636.

(5) Y. Asahina et A. Fujita, *Chem. Zentralb.*, 3, 1922, p. 712.

(6) Y. Asahina et A. Fujita, *Archiv. der Pharmazie*, 253, 1915, p. 599.

(7) J. B. Stothers et C. T. Tan, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 308.

(8) S. Krishnamurthy et H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 33883.

(9) H. C. Brown, D. B. Bigley, S. K. Arora et Nung Min Yoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7161.

(10) R. E. Ireland, R. H. Mueller et A. K. Willard, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 986.

(11) H. J. Reich, J. M. Renga et I. L. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5434.

(12) M. Fetizon et M. Golfier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 900.

(13) D. Brewster, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1973, p. 2796.

(14) E. J. Corey et R. Noyori, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 311.

(15) A. E. Green, J. P. Despres, M. C. Meana et P. Crabbe, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3755.

(16) N. Andersen, *J. Lip. Res.*, 10, 1969, p. 316.

(17) P. de Clercq, N. Samson, D. Tavernier, D. Van Haver et N. Vandewalle, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 3140.

Laboratoire de Chimie organique, École Polytechnique, 91128 Palaiseau.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Complexation par transfert de charge entre le mercapto-2 méthyl-1 imidazole et l'iode.* Note (*) de **Claude Raby, Janine Claude, Christian Mœsch** et **Jacques Buxeraud,** présentée par Gaston Charlot.

Le complexe par transfert de charge formé entre le mercapto-2 méthyl-1 imidazole et l'iode est étudié par spectrophotométrie visible et ultraviolette, dans des solvants de faible polarité. Le complexe est de type n-σ et de stœchiométrie 1 : 1. Les caractéristiques spectrales et les paramètres thermodynamiques montrent que le mercapto-2 méthyl-1 imidazole, composé antithyroïdien, se classe parmi les plus forts donneurs connus vis-à-vis de l'iode.

The charge-transfer complex formed between 2-mercapto-1-methylimidazole and iodine is studied by visible and ultraviolet spectroscopy in apolar solvents. It is shown that 2-mercapto-1-methylimidazole forms a 1:1, n-σ complex with iodine. Spectral data and the thermodynamic functions for the complex formation have been determined. These results revealed that the present complex is one of the strongest among the iodine charge-transfer complexes. Antihyroid compounds interact very strongly with iodine.

Après l'étude du complexe iodé du N-méthyl-imidazole [1], nous rapportons ici nos résultats concernant l'interaction moléculaire entre l'iode et un antithyroïdien de synthèse dérivé du N-méthyl-imidazole : le mercapto-2 méthyl-1 imidazole (MeMI).

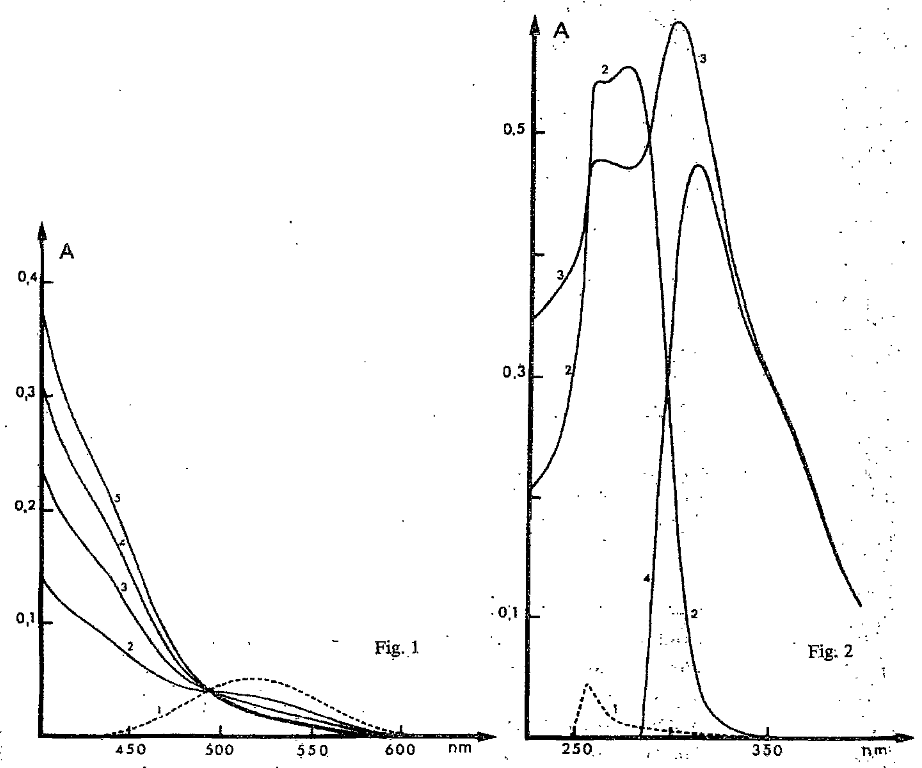


Fig. 1. — Spectres d'absorption visible du MeMI et de l'iode $6,107.10^{-5}$ M dans CCl_4 à 20°C (cuves quartz 10 mm). Les concentrations M du MeMI sont : (1) 0; (2) $4,687.10^{-5}$; (3) $9,375.10^{-5}$; (4) $1,875.10^{-4}$; (5) $3,75.10^{-4}$.

Fig. 2. — Spectres d'absorption ultraviolette du complexe $MeMI-I_2$ dans CCl_4 à 20°C (cuves quartz de 5 mm). Les concentrations (M) sont : (1) I_2 $6,107.10^{-5}$; (2) MeMI $9,375.10^{-5}$; (3) I_2 $6,107.10^{-5}$ et MeMI $9,375.10^{-5}$; (4) courbe d'absorption calculée du complexe.

ÉTUDE DANS LE VISIBLE. — En solution dans le tétrachlorure de carbone, la formation du complexe MeMI-I_2 se traduit par une perturbation de la bande visible de l'iode (*fig.* 1). Le spectre visible du complexe ne montre plus un pic individualisé comme pour le N-méthyl-imidazole [1], mais un épaulement vers 425-440 nm dû au chevauchement des deux bandes caractéristiques du complexe : la bande de transfert de charge et la bande visible de l'iode

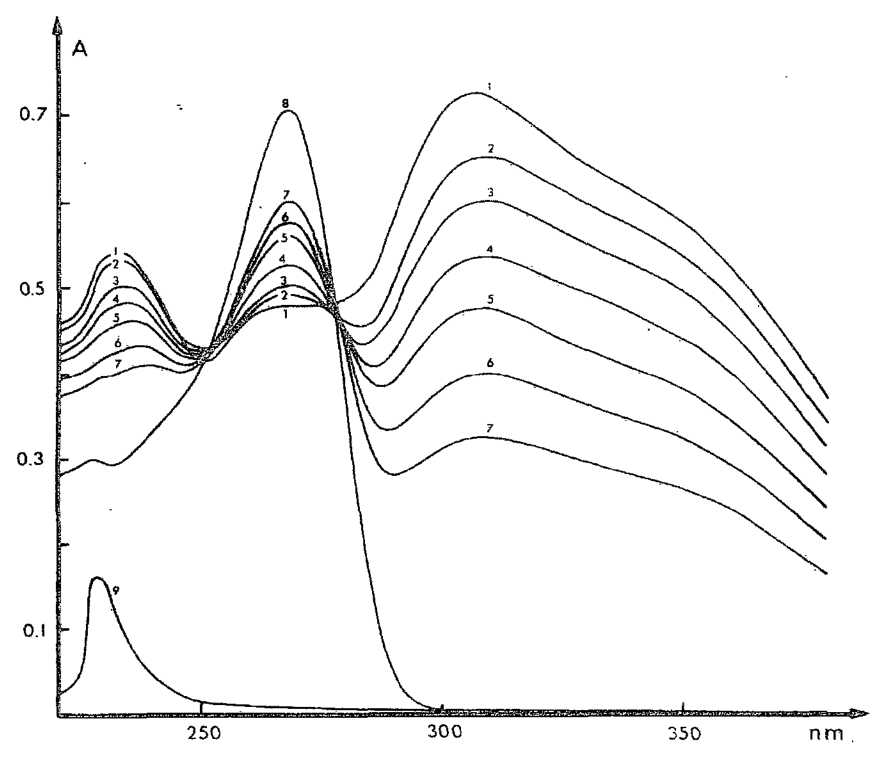


Fig. 3. — Étude spectroscopique ultraviolette de la complexation du MeMI et de l'iode dans le dichlorométhane. La concentration en MeMI est constante : [MeMI] = $3{,}75.10^{-5}$ M. La concentration (M) en iode est variable (1) $3{,}490.10^{-5}$; (2) $3{,}141.10^{-5}$; (3) $2{,}792.10^{-5}$; (4) $2{,}443.10^{-5}$; (5) $2{,}094.10^{-5}$; (6) $1{,}745.10^{-5}$; (7) $1{,}396.10^{-5}$; (8) 0. Courbe 9 : solution d'I_2 de concentration $3{,}490.10^{-5}$ M.

complexé. On peut cependant affirmer que la bande visible du complexe présente un maximum aux environs de 430 nm. Les valeurs des constantes de formation K_c et les paramètres thermodynamiques du complexe MeMI-I_2 sont déterminés à 425, 430, 435, 440, 445 et 450 nm, dans un intervalle de température compris entre 20 et 40°C (tableau). L'alignement parfait des points expérimentaux sur les droites de régression linéaire, la présence d'un seul point isobestique à 492 nm, un contrôle matriciel de Liptay, confirment la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 1.

ÉTUDE DANS L'ULTRAVIOLET. — Le MeMI présente un maximum d'absorption à 272 nm en solution dans le tétrachlorure de carbone ($\log \varepsilon_{max} \simeq 4{,}07$) et à 268 nm dans le dichlorométhane ($\log \varepsilon_{max} \simeq 4{,}29$). Le spectre ultraviolet du complexe MeMI-I_2, en solution

dans le tétrachlorure de carbone, montre une absorption intense à 310 nm attribuée à une bande de transfert de charge (*fig.* 2). Le potentiel d'ionisation du MeMI est évalué à 8,74±0,01 eV, en utilisant les relations de McConnell et de Hastings ([2], [3]).

TABLEAU

Constantes d'équilibre K_c, coefficients d'extinction molaire ε_c et grandeurs thermodynamiques du complexe MeMI-I_2 en solution dans le tétrachlorure de carbone.

T(°C)	λ(nm)	K_c(*) ($l.mole^{-1}$)	Valeur moyenne (K_c)	ε_c(*) ($mole^{-1}\,cm^{-1}$)
20	425	23419	23194±667	4683
	430	22921		4416
	435	24098		4062
	440	23162		3759
	445	22095		3469
	450	23470		3002
30	425	14516	14725±369	4630
	430	14557		4347
	435	14827		4049
	440	14427		3741
	445	15427		3345
	450	14593		3024
40	425	8837	9116±395	4619
	430	8497		4404
	435	9065		4015
	440	9335		3674
	445	9437		3318
	450	9523		2966

$-\Delta H^\circ = 8{,}52\pm0{,}51$ kcal.mole^{-1}.
$-\Delta S^\circ = 9{,}06\pm1{,}71$ cal.mole^{-1}.°K^{-1}.
$-\Delta G^\circ_{293\,K} = 5{,}86\pm0{,}02$ kcal.mole^{-1}.

(*) Évaluation à partir de la bande visible du complexe par la méthode exposée précédemment [1], et à partir de trois solutions de complexe MeMI-I_2, $[I_2]=6{,}107.10^{-5}$ M, [MeMI] variant de $1{,}875.10^{-4}$ M à $4{,}688.10^{-5}$ M.

Une étude ultraviolette de solutions de complexe dans le dichlorométhane, dans lesquelles la concentration en iode est variable et la concentration en donneur constante, montre trois pics distincts (*fig.* 3). Le pic à 310 nm correspond à la bande de transfert de charge, celui situé à 268 nm est caractéristique du MeMI. L'absorption située vers 230 nm peut être assimilée à la bande ultraviolette du MeMI complexé, comparable à la bande visible de l'iode complexé. Ce phénomène a déjà été décrit par Lang [4] pour les complexes iodés de la thiourée en solution dans le dichlorométhane. Le maximum d'absorption du pic à 230 nm est difficile à préciser car il se superpose à l'absorption due au complexe de transfert de charge de contact iode-dichlorométhane.

Le calcul des K_c et ε_c à partir des enregistrements obtenus dans la région de l'ultraviolet n'a pas donné de résultats cohérents car la bande de transfert de charge présente un chevauchement important d'une part avec la bande ultraviolette du MeMI et d'autre part avec une nouvelle bande localisée vers 350-370 nm, correspondant à la présence d'ions I_3^- dans les solutions de complexe. En effet, lors d'une réaction de complexation d'un donneur D

avec un accepteur halogéné X_2 on assiste d'emblée à la formation d'un complexe externe DX_2 qui se transforme progressivement en un complexe interne $DX^+ - X^-$ [4].

$$\text{MeMI} + I_2 \rightleftarrows \text{MeMI-I-I}$$

$$\text{MeMI-I-I} \rightleftarrows \text{MeMII}^+ I^-$$

$$\text{MeMII}^+ I^- \rightleftarrows (\text{MeMII})^+ + I^-.$$

Les ions I^- libérés au cours de cette transformation viennent former des ions trihalogénés I_3^- avec l'iode excédentaire.

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-.$$

Conclusion. — Nos résultats confirment la formation d'un complexe de transfert de charge n-σ, de stœchiométrie 1 : 1, entre le MeMI et l'iode.

La valeur de la constante (23 194 M^{-1} à 20°C) ainsi que les paramètres thermodynamiques montrent que le pouvoir donneur du MeMI est considérablement augmenté par rapport à celui du N-méthyl-imidazole ($K_c = 426$ M^{-1} à 20°C) [1].

(N-méthyl-imidazole)

(Mercapto-2 méthyl-1 imidazole)

Cette augmentation considérable du caractère donneur ($K_c \times 500$ environ) est due à l'introduction d'un groupement thiol qui fait apparaître dans la molécule l'enchaînement NCS caractéristique des composés antithyroïdiens.

(*) Remise le 5 mars 1979 et acceptée le 19 mars 1979.

[1] J. Buxeraud et C. Raby, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 565.
[2] S. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller et F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2900.
[3] H. McConnell, J. S. Ham et J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 66.
[4] R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques de Limoges,
2, rue du Docteur-Marcland, 87032 Limoges Cedex.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Courbes d'instabilité minimale d'une solution métastable. Exemples sur le diagramme chaux-alumine-eau.* Note (*) de **Pierre Barret** et **Danielle Bertrandie**, présentée par Paul Laffitte.

Les résultats expérimentaux décrits précédemment [1] sont interprétés par des considérations thermodynamiques établissant la correspondance entre les courbes d'instabilité minimale et les intersections des courbes de variation en fonction du pH des degrés de sursaturation (ou des affinités chimiques de précipitation).

The experimental results previously described are interpreted by a thermodynamic treatment showing the correspondence between the minimum instability curves and the cross-points of the supersaturation degrees (or the precipitation chemical affinity) curves against the pH.

On retrouve sur le diagramme de la figure 1 les courbes (I), (II) et (m) établies à partir de l'expérience sur des solutions aqueuses d'aluminate monocalcique et décrites dans une Note précédente [1]. Les courbes [I] et [II] délimitent le domaine d'existence des solutions métastables. Les périodes d'induction de précipitation à 21°C de l'hydrate 2 CaO, Al_2O_3,

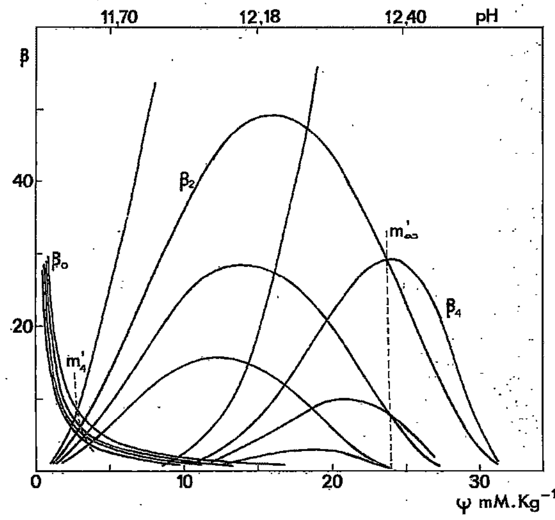


Fig. 1. — Définition des courbes d'instabilité minimale par les intersections m'_4, m'_∞ des courbes des degrés de sursaturation en fonction du pH.

$8\,H_2O$ et du gel d'alumine s'annulent respectivement sur ces courbes, tandis qu'elles atteignent un maximum sur la courbe (m) dite d'instabilité minimale.

Nous nous proposons de donner une interprétation thermodynamique des courbes d'instabilité minimale, telles que (m), dans une solution métastable.

Considérons pour cela les réactions de précipitation du gel d'alumine

$$(1) \qquad [Al(OH)_4]^-_{aq} \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^-_{aq}$$

et de l'aluminate dicalcique hydraté

$$(2) \qquad 2[Al(OH)_4]^-_{aq} + 2\,OH^-_{aq} + 2\,Ca^{2+}_{aq} + 3\,H_2O_l \rightleftarrows 2\,CaO,\ Al_2O_3,\ 8\,H_2O.$$

Soient K_0 et K_2 les constantes d'équilibre de solubilité correspondant aux équations (1) et (2) lues de la droite vers la gauche et x, y et ψ les concentrations molaires massiques respectivement des ions Ca^{2+}_{aq}, $[Al(OH)_4]^-_{aq}$ et OH^-_{aq}.

La relation d'électroneutralité peut s'écrire : $X+Y=1$ en désignant par X et Y les fractions anioniques

$$X=\frac{\psi}{2x} \quad \text{et} \quad Y=\frac{y}{2x}.$$

Avec ces notations et en exprimant le coefficient d'activité $\gamma\pm$ au moyen de la formule

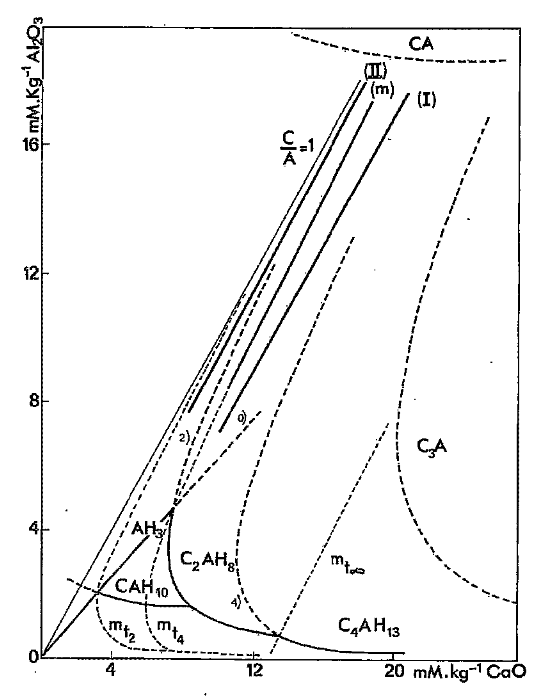


Fig. 2. — Report sur le diagramme chaux-alumine-eau des courbes d'instabilité minimale théoriques, m_{t_4}, m_{t_2} et m_{t_∞}. Symboles : A, Al_2O_3; C, CaO; H, H_2O.

simplifiée de Debye et Hückel soit, $\gamma\pm=10^{-1,746\sqrt{x}}$, les expressions des affinités chimiques relatives aux équations (1) et (2) sont

$$\mathscr{A}_0=\text{RT Log}_e\frac{1}{K_0}\left(\frac{1}{X}-1\right), \tag{3}$$

$$\mathscr{A}_2=\text{RT Log}_e\frac{16(x\gamma\pm)^6(1-X)^2X^2}{K_2}. \tag{4}$$

Il est donc possible de construire des courbes représentant, pour différentes valeurs de x, les affinités en fonction de X. En fait, compte tenu de la signification de X, nous avons porté sur un graphique (*fig.* 1) les valeurs des termes sous Log_e, que nous appelons « degrés de

sursaturation » β_0 et β_2, en fonction de ψ ou du pH pour différentes valeurs de x. Or, les points d'intersection des courbes β_0 et β_2 à valeurs de x égales se placent sur une courte (m'_4) dont la transformée sur le diagramme chaux-alumine-eau (*fig.* 2), se confond avec la courbe expérimentale (m) d'instabilité minimale.

Toutefois, les coefficients stœchiométriques des équations chimiques (1) et (2) sont arbitraires ainsi que les valeurs de β_0 et β_2 qui en dépendent. Une condition supplémentaire est donc nécessaire pour fixer à 1 le rapport moléculaire de $Al(OH)_3$ et $2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O$. Cette condition ne peut être qu'une équation chimique liant ces deux corps dans ce rapport. Comme, en chaque point d'intersection, on a $\beta_0 = \beta_2 = \beta$, l'équation suivante, tirée de (3) et (4) doit être satisfaite :

(5) $$\frac{16\,(x\gamma\pm)^6\,(1-X)^2\,X^3}{1-X} = \frac{K_2}{K_0}.$$

Cette équation correspond à l'état d'équilibre de la réaction

(6) $$2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + [Al(OH)_4]^-_{aq} + 3\,OH^-_{aq} + 2\,Ca^{2+}_{aq} + 3\,H_2O_l,$$

que l'on obtient en ajoutant à l'équation (1), l'équation (2) inversée et qui satisfait à la condition supplémentaire ci-dessus recherchée.

La signification de cette équation apparaît clairement si l'on se reporte à la figure 2 : la précipitation de $2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O$ ne doit pas pouvoir être observée jusqu'à la limite de son domaine de sursaturation, le prolongement (en pointillé) de sa courbe de solubilité (2), car, à gauche de la courbe (m), cet hydrate se décompose en gel d'alumine et les ions complémentaires qui passent en solution. Le gel d'alumine subit la transition inverse : à droite de la courbe (m), il se transforme en $2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O$ avant d'atteindre sa courbe de solubilité (0), par réaction avec les ions en solution. Notons que ceux-ci réagissent dans les mêmes proportions stœchiométriques que dans la dissolution de l'aluminate tétracalcique hydraté

(7) $$\frac{1}{2}(4\,CaO, Al_2O_3, 13\,H_2O) \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-_{aq} + 3\,OH^-_{aq} + 2\,Ca^{2+} + 3\,H_2O_l.$$

Soit $\sqrt{K_4}$ la constante de cet équilibre dont l'expression est identique à (5). La construction de la courbe (m) théorique, notée (m_{t_4}) est donc facile à réaliser à partir de la courbe de solubilité de $4\,CaO, Al_2O_3, 13\,H_2O$ [(4), *fig.* 2]. Il suffit pour cela de multiplier $K_4 = 6{,}50 \cdot 10^{-26}$ par une constante $\alpha < 1$ telle que $\sqrt{\alpha K_4} = K_2/K_0$. On obtient $\alpha = 0{,}0016$ et l'on peut aisément vérifier que cette constante est celle de l'équilibre entre phases solides

(8) $$2\,(2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O) \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + 4\,CaO, Al_2O_3, 13\,H_2O$$

Nous pouvons prévoir par le calcul d'autres courbes d'instabilité minimale, telles que (m_{t_2}) et (m_{t_∞}) marquant respectivement la transition entre $CaO, Al_2O_3, 10\,H_2O$ et le gel d'alumine et entre $4\,CaO, Al_2O_3, 13\,H_2O$ et $2\,CaO, Al_2O_3, 8\,H_2O$. Pour cette dernière, la figure 1 montre la courbe m'_∞ déterminée par les intersections des courbes β_2 et β_4 aux mêmes valeurs de x.

(*) Remise le 12 mars 1979.

[1] P. Barret et D. Bertrandie, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 291

[2] D. Bertrandie, *Thèse de Doctorat de l'Université de Dijon*, 1977.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Mirande, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la théorie des graphes à la détermination des exaltations de susceptibilité diamagnétique des hydrocarbures conjugués.* Note (*) de **José Gayoso**, transmise par Adolphe Pacault.

Les exaltations de susceptibilité peuvent être, comme les énergies de résonance ([1]), rationalisées, et déterminées de façon numériquement satisfaisante, dans le cadre de la théorie proposée. récemment par M. Randić ([1]). L'étude présentée ici apporte une confirmation nouvelle de la valeur descriptive du concept de circuit conjugué, sur lequel repose, dans la théorie de cet auteur, la description des effets dus à la délocalisation.

The susceptibility exaltations may be, as well as the resonance energies, satisfactorily rationalized and determined, in the framework of the theory recently proposed by M. Randić. The study presented here brings out a new confirmation of the descriptive value of the conjugated circuit concept on which lies, in the theory of this author, the description of the delocalization effects.

1. INTRODUCTION. — La chimie théorique non quantique connaît, actuellement, un certain renouveau. Divers auteurs [([1]), ([2])] cherchent, depuis quelques années, à développer *un formalisme permettant d'analyser et de maîtriser l'information contenue dans la formule développée du chimiste.* Le support mathématique de ce formalisme est fourni par la théorie des graphes qui est une des branches de l'analyse combinatoire. L'agencement des atomes d'une molécule, tel que l'indique la formule développée, constitue, en effet, un graphe.

Les applications récentes de la théorie des graphes se situent en chimie organique [([1]), ([2])] et pharmacochimie ([2]). Dans le domaine des composés aliphatiques, le principal concept de la théorie des graphes est *la connectivité* ([2]). M. Randić ([3]), puis L. B. Kier et LH. Hall ([2]) ont défini des indices moléculaires de connectivité, au moyen desquels il est possible de décrire les propriétés physicochimiques et qui fournissent, pour les alcanes ([2]), des distributions de charges semblables à celles de CNDO/2. Les indices moléculaires de connectivité traduisent, essentiellement, des effets de structure à caractère local. Or la chimie des hydrocarbures conjugués est dominée par les effets dus à la délocalisation. C'est pour donner, dans le cadre de la théorie des graphes, une représentation appropriée de cette délocalisation que M. Randić vient d'introduire le concept de *circuit conjugué.*

2. BRÈVE PRÉSENTATION DU CONCEPT DE CIRCUIT CONJUGUÉ ([1]). — La structure d'une molécule conjuguée sera représentée par une superposition de circuits conjugués. *Un circuit conjugué est une partie du graphe moléculaire, définie par une ligne fermée, le long de laquelle les liaisons doubles alternent avec les liaisons simples.* Une distinction sera faite entre deux types de circuits. Ceux, R_{4k+2}, mettant en jeu un nombre de liaisons égal à $4k+2$ et ceux, Q_{4k}, pour lesquels le nombre de liaisons n'est que de $4k$. Le circuit R_{4k+2} correspond à un cyclopolyène aromatique, qui obéit à la règle $4n+2$ de Hückel, alors que Q_{4k} correspond à un cyclopolyène antiaromatique, n'y obéissant pas. Selon une terminologie qui compléterait celle de M. Randić ([1]), on pourrait dire que R_{4k+2} et Q_{4k} sont, respectivement, des circuits conjugués, aromatique et antiaromatique. Considérons, à présent, un ensemble, $\{S_i\}$, de systèmes conjugués. Désignons par N_i le nombre de formes kékuléennes attribuables à S_i par $a_{i,4k+2}$ et $b_{i,4k}$ les nombres, respectifs, de circuits R_{4k+2} et Q_{4k} contenus dans ces N_i formes kékuléennes. Selon M. Randić, la partie insaturée de S_i est représentable par une superposition de circuits conjugués. En conséquence, pour tout indice de structure, ou grandeur physicochimique X, déterminé, principalement, par les effets de délocalisation, on définira une série de modules $\overline{R}_{4k+2}$ et $\overline{Q}_{4k}$ correspondant, respectivement, à chacun

des circuits R_{4k+2} et Q_{4k}. La valeur $X(S_i)$, que prend la grandeur X pour le système S_i, sera déterminée au moyen de la relation

$$(1) \qquad X(S_i)=\frac{1}{N_i}\sum_{k\geq 1}(a_{i,\,4k+2}\,\overline{R}_{4k+2}+b_{i,\,4k}\,\overline{Q}_{4k}).$$

La théorie de M. Randić peut être considérée comme une systématique additive des effets de délocalisation, basée sur le concept de circuit conjugué.

3. Application de la théorie de M. Randic aux exaltations de susceptibilité magnétique moyenne des hydrocarbures conjugués. — M. Randić [1] a montré que les énergies de résonance, des divers types d'hydrocarbures, peuvent être évaluées, de façon satisfaisante, au moyen de la formule (1) et qu'il suffit, pour cela, de connaître les huit paramètres numériques : $\overline{R}_6, \overline{R}_{10}, \overline{R}_{14}, \overline{R}_{18}, \overline{Q}_4, \overline{Q}_8, \overline{Q}_{12}, \overline{Q}_{16}$. $\overline{R}_6, \overline{R}_{10}, \overline{R}_{14}$ et $\overline{R}_{18}$ ont été déterminés, par M. Randić, de façon à reproduire les énergies de résonance du benzène, du naphtalène, de l'anthracène et du tétracène. Ces paramètres $\overline{R}_{4k+2}$, sont positifs et décroissent très rapidement en fonction de k, si bien que $\overline{R}_{22}$ peut être considéré comme nul. $\overline{Q}_4$, $\overline{Q}_8$, $\overline{Q}_{12}$ et $\overline{Q}_{16}$ sont, au contraire, négatifs; leur valeur a été fixée approximativement par M. Randić [1], en admettant pour $|\overline{Q}_{4k}|$ une variation, en fonction de k, parallèle à celle de $\overline{R}_{4k+2}$. Nous étudierons les exaltations diamagnétiques [4], Λ, en suivant la même démarche. La grandeur Λ est égale à la différence entre la susceptibilité moléculaire moyenne mesurée, χ, et la susceptibilité χ_L calculée au moyen d'une systématique additive [5] en utilisant, pour représenter la molécule, une formule kékuléenne à liaisons multiples strictement localisées ($\Lambda=\chi-\chi_L$). Le concept d'exaltation diamagnétique, qui a été introduit par A. Pacault [4], antérieurement à 1950, peut être considéré comme un analogue magnétique de l'énergie de résonance. Elle constitue donc, comme l'énergie de résonance, un critère d'aromaticité. Les travaux récents de H. J. Dauben, J. D. Wilson et J. L. Laity [6] ont permis d'établir qu'il s'agissait d'un bon critère. Ces auteurs ont dressé un tableau, exhaustif, des susceptibilités magnétiques moyennes expérimentales, connues dans le domaine des hydrocarbures conjugués, non substitués et ils ont déterminé, au moyen de la systématique de W. Haberditzl [5], les exaltations diamagnétiques correspondantes. *Il nous a semblé intéressant d'analyser en termes de circuit conjugué cet ensemble cohérent de données.* Les valeurs $\overline{R}_6=13{,}70$, $\overline{R}_{10}=18{,}35$, $\overline{R}_{14}=19{,}40$, $\overline{R}_{18}=16{,}35$ et $\overline{R}_{22}=16{,}20$, exprimées en unités -10^{-6} u.e.m. C.G.S., permettent de reproduire les exaltations diamagnétiques du benzène, du naphtalène, de l'anthracène, du tétracène et du pentacène. Ces valeurs ne diminuent pas lorsque la dimension du circuit augmente. Les modules $\overline{R}_{10}$ et $\overline{R}_{14}$ sont approximativement égaux, il en est de même de $\overline{R}_{18}$ et $\overline{R}_{22}$. Par analogie, nous admettrons, les égalités $\overline{Q}_8=\overline{Q}_{12}$ et $\overline{Q}_{16}=\overline{Q}_{20}$. Les cinq premiers modules $\overline{Q}_{4k}$ peuvent alors être déterminés à partir des exaltations du (16) annulène, de l'heptalène et du biphénylène. On obtient ainsi : $\overline{Q}_4=-4{,}8$, $\overline{Q}_8=\overline{Q}_{12}=-6$, $\overline{Q}_{16}=\overline{Q}_{20}=-5$. Les modules $\overline{R}_{4k+2}$ et $\overline{Q}_{4k}$ sont de signe opposé, pour les exaltations diamagnétiques comme pour les énergies de résonance. Le tableau joint à ce texte rassemble les exaltations diamagnétiques de 19 hydrocarbures conjugués. L'écart moyen entre les valeurs théoriques et expérimentales est de 4,6 (en 10^{-6} u.e.m. C.G.S.). *Cet écart n'est guère supérieur à l'incertitude qui règne sur les résultats de mesure des susceptibilités.* Remarquons que les exaltations des hydrocarbures alternants sont surestimés alors que celles des composés non alternants sont sous-estimées.

L'accord entre les exaltations théoriques et expérimentales devrait donc pouvoir être encore amélioré en déterminant les modules $\overline{R}_{4k+2}$ et $\overline{Q}_{4k}$ au moyen de la méthode des moindres carrés. L'écart le plus significatif concerne l'azulène. L'exaltation empirique de cette molécule est voisine de celle du naphtalène. Par contre, l'énergie de résonance de l'azulène est nettement inférieure à celle du naphtalène, le rapport étant voisin de 0,6 ($\rho = 35/61 = 0,563$). Il est intéressant de noter que ce rapport se retrouve entre les Λ théoriques de l'azulène et du naphtalène ($\rho = 18,35/30,5 = 0,601$). Remarquons enfin, que bien que les modules $\overline{R}_{4k+2}$ ne décroissent pas lorsque K augmente, le poids de $\overline{R}_{4k+2}$ dans $X(S_i)$ (*voir* formule 1 et tableau) diminue avec *k*. En négligeant $\overline{R}_{22}$ on commet, par exemple, une erreur de 6,5 % sur l'exaltation théorique du pentacène et une erreur de 0,8 % sur celle de l'ovalène. On peut donc penser que l'introduction des modules $\overline{R}_{26}$ et $\overline{Q}_{26}$ dans l'ensemble des paramètres numériques servant au calcul des exaltations diamagnétiques ne sera pas nécessaire.

TABLEAU

Représentation des hydrocarbures conjugués par superposition de circuits conjugués et calcul des exaltations diamagnétiques (10^{-6} u.e.m. C.G.S.)

Molécules	S_i (*a*)	Λ_{exp}	Λ_{calc}	$\Delta\Lambda$
Phénanthrène	$(10\overline{R}_1+4\overline{R}_2+2\overline{R}_3)/5$	46,2	49,8	3,6
Chrysène	$(18\overline{R}_1+8\overline{R}_2+4\overline{R}_3+2\overline{R}_4)/7$	65,0	72,0	7,0
Dibenzo (*a*, *h*) anthracène	$(36\overline{R}_1+16\overline{R}_2+6\overline{R}_3+2\overline{R}_4)/12$	71,0	78,0	7,0
Coronène	$(64\overline{R}_1+48\overline{R}_2+27\overline{R}_3+\overline{R}_4)/20$	103,0	114,9	11,7
Ovalène	$(200\overline{R}_1+160\overline{R}_2+110\overline{R}_3+26\overline{R}_4+4\overline{R}_5)/50$	173,0	166,0	−7,0
Biphényle	$4(2\overline{R}_1)/4$	26,2	27,4	1,2
Stilbène	$4(2\overline{R}_1)/4$	28,0	27,4	−0,6
P-triphényle	$8(3\overline{R}_1)/8$	39,0	41,1	2,1
Azulène	$(2\overline{R}_2)/2$	29,6	18,4	−11,2
Acénaphtylène	$(4\overline{R}_1+2\overline{R}_2)/3$	39,3	30,5	−8,8
Acépleiadylène	$(4\overline{R}_1+2\overline{R}_2+6\overline{R}_3)/4$	57,0	52,0	−5,0
Fluoranthène	$(10\overline{R}_1+2\overline{R}_2)/4$	42,0	43,4	1,4
Pleiadiène	$(3\overline{R}_1+3\overline{R}_2)/3$	29,0	32,1	3,1
Pentalène	$(2\overline{Q}_2)/2$	−5,6	−6,0	−0,4
Dibenzopentalène	$(8\overline{R}_1+2\overline{Q}_2+4\overline{Q}_3+2\overline{Q}_4)/5$	14,0	12,7	−1,3
Acéazulylène	$(4\overline{R}_2+2\overline{Q}_2)/3$	30,0	20,5	−9,5
Azupyrène	$(8\overline{R}_2+2\overline{R}_3+2\overline{Q}_3)/^4$	53,0	43,4	−9,6
Acéheptylène	$(4\overline{R}_2+2\overline{Q}_3)/3$	23,6 (*b*)	20,5	−3,1
s-indacène	$(2\overline{Q}_3)/2$	−5,2 (*b*)	−6,0	−0,8

COMMENTAIRES. — (*a*) Les entiers divisant chaque expression correspondent au nombre N de formes kékuléennes [*voir* (1)]. (*b*) Les valeurs 23,6 et −5,2 ont été obtenues, théoriquement par T. Nakajima et coll. [*voir* (7)]. Nous avons préféré pour l'acéheptylène la valeur théorique 23,6 à la valeur zéro qui, selon H. J. Dauben et coll. [*voir* (6)], serait la valeur « expérimentale ». Cette valeur zéro ne nous semble pas en accord avec les propriétés de l'acéheptylène.

4. CONCLUSIONS. — La théorie de M. Randić permet de rationaliser et de calculer les exaltations diamagnétiques aussi bien que les énergies de résonance. Nous confirmons donc la valeur descriptive du concept de circuit conjugué introduit par cet auteur. L'intérêt de la théorie de M. Randić est, à la fois, conceptuel et pratique. Elle éclaire, en effet, d'un jour nouveau, la représentation des molécules conjuguées au moyen de formules kékuléennes et elle offre, de plus, un moyen simple pour évaluer, numériquement, les grandeurs structurales liées à la délocalisation électronique. En révélant, sans passer par la mécanique quantique, toute la richesse descriptive de la formule développée, la théorie chimique des graphes est selon nous de nature à revivifier l'activité théorique en chimie.

(*) Remise le 20 novembre 1978.

(1) M. RANDIĆ, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 1905; *Chem. Phys. Letters*, 38, 1976, p. 68; *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 444.

(2) L. H. HALL et L. B. KIER, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 1953.

(3) M. RANDIĆ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6609.

(4) A. PACAULT, *Rev. Sc.*, 86, 1948, p. 38; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 371.

(5) W. HABERDITZL, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 5, 1966, p. 288.

(6) H. J. DAUBEN, J. D. WILSON et J. L. LAITY, *J. Org. Chem.*, 26, 1971, p. 167.

(7) T. NAKAJIMA, A. TOYOTA et H. YAMAGUCHI, *The Jerusalem Symposia*, III, The Israël Academy of Sciences and humanities, Jerusalem, 1971, p. 227 à 234.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (U.S.T.A.),
Institut de Chimie, B.P. n° 9, *Dar El Beida, Alger, Algérie.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du gentiobiose*. Note (*) de **Florence Arène, Alain Neuman** et **François Longchambon,** présentée par Jean Wyart.

Le gentiobiose, premier composé à liaison osidique β (1 → 6) étudié par rayons X, est comparé à différents oses et osides, en particulier aux disaccharides à jonction α (1 → 6) ainsi qu'à des méthyl-pyrannosides.

Gentiobiose is the first compound with a β (1 → 6) linkage which has been studied by X-ray methods. It is compared with other oligosaccharides, particularly with α (1 → 6) disaccharides and methyl pyranosides.

De petits cristaux de gentiobiose [glucopyrannosyl β (1 → 6) glucopyrannose] ayant la forme d'aiguilles prismatiques (section inférieure à 0,01 mm²), se sont développés à partir d'une solution du produit commercial microcristallisé dans un mélange butanol-eau-méthanol. C'est le seul oligosaccharide à jonction β (1 → 6) étudié à ce jour par diffraction des rayons X.

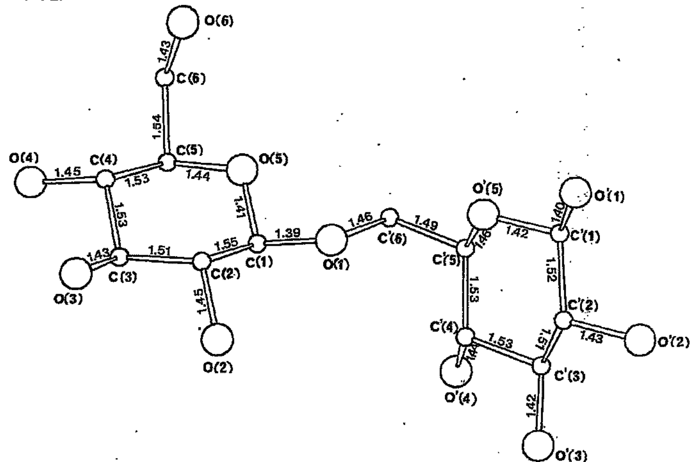


Fig. 1. — Numérotage des atomes de la molécule de gentiobiose sur une représentation O.R.T.E.P. et distances interatomiques (Å)

Les paramètres de la maille orthorhombique, affinés à partir de mesures efffectuées sur diffractomètre quatre cercles, sont les suivants :

$$a = 22{,}838\ \text{Å}\ (7),\qquad b = 8{,}870\ \text{Å}\ (1),\qquad c = 7{,}202\ \text{Å}\ (1).$$
$$\text{Groupe spatial P } 2_1\, 2_1 2_1\ (Z = 4),\qquad d_x = 1{,}56.$$

Les mesures d'intensités diffractées, pour le rayonnement CuK_α, ont porté sur 1 590 réflexions indépendantes dont 1 187 ont été considérées comme observées. La structure cristalline obtenue par les méthodes directes [Multan ([1], [2])] a été affinée par moindres carrés (X-Ray [3]) jusqu'à un coefficient de reliabilité R final de 10,5.

Considérant la petite taille des cristaux et leur qualité médiocre, nous avons dû stopper l'affinement à ce niveau. Les écarts-types sont de l'ordre de 0,8° sur les angles et de 0,01 Å sur les distances. Le numérotage des atomes est indiqué sur la figure 1 issue du programme O.R.T.E.P. [4]. Le tableau I regroupe les coordonnées fractionnaires des atomes de carbone et d'oxygène.

Les valeurs des liaisons sont données sur la figure 1, la moyenne des distances entre atomes de carbone est de 1,52 Å et entre atomes de carbone et d'oxygène non concernés par « l'effet

TABLEAU I

Coordonnées atomiques fractionnaires

	x	y	z		x	y	z
C	0,162 5	−0,080 0	−0,037 3	C′ 1........	−0,010 5	0,110 3	0,444 3
C 2.........	0,201 4	−0,198 4	0,044 0	C′ 2........	0,032 3	0,187 7	0,575 2
C 3.........	0,244 6	−0,254 9	−0,098 7	C′ 3........	0,069 2	0,300 3	0,470 1
C 4.........	0,211 8	−0,305 8	−0,273 2	C′ 4........	0,096 6	0,231 2	0,296 9
C 5.........	0,170 2	−0,183 2	−0,342 3	C′ 5........	0,050 8	0,146 7	0,182 7
C 6.........	0,128 3	−0,238 2	−0,495 3	C′ 6........	0,076 7	0,065 3	0,022 0
O 1.........	0,119 3	−0,042 5	0,091 7	O′ 1........	−0,041 9	−0,000 9	0,540 4
O 2.........	0,232 5	−0,132 8	0,199 7	O′ 2........	0,000 3	0,261 3	0,720 6
O 3.........	0,275 5	−0,380 5	−0,023 5	O′ 3........	0,112 3	0,361 7	0,589 1
O 4.........	0,254 9	−0,335 2	−0,416 0	O′ 4........	0,120 7	0,350 6	0,185 6
O 5.........	0,132 5	−0,139 5	−0,191 3	O′ 5........	0,021 9	0,036 5	0,302 2
O 6.........	0,089 4	−0,351 1	−0,427 5				

TABLEAU II

Angles de valence

	(°)		(°)
C (1)−C (2)−C (3)	108,4	C′ (1)−C′ (2)−C′ (3)	110,4
C (1)−C (2)−O (2)	109,9	C′ (1)−C′ (2)−O′ (2)	109,3
C (3)−C (2)−O (2)	109,4	C′ (3)−C′ (2)−O′ (2)	109,3
C (2)−C (3)−C (4)	110,0	C′ (2)−C′ (3)−C′ (4)	110,5
C (2)−C (3)−O (3)	107,7	C′ (2)−C′ (3)−O′ (3)	109,4
C (4)−C (3)−O (3)	108,1	C′ (4)−C′ (3)−O′ (3)	111,4
C (3)−C (4)−C (5)	109,8	C′ (3)−C′ (4)−C′ (5)	110,9
C (3)−C (4)−O (4)	105,9	C′ (3)−C′ (4)−O′ (4)	107,1
C (5)−C (4)−O (4)	108,9	C′ (5)−C′ (4)−O′ (4)	108,3
C (4)−C (5)−O (5)	108,1	C′ (4)−C′ (5)−O′ (5)	107,8
C (4)−C (5)−C (6)	111,7	C′ (4)−C′ (5)−C′ (6)	112,4
O (5)−C (5)−C (6)	104.3	O′ (5)−C′ (5)−C′ (6)	108,5
C (5)−C (6)−O (6)	111,2	C′ (5)−C′ (6)−O (1)	108,2
C (5)−O (5)−C (1)	112,4	C′ (5)−O′ (5)−C′ (1)	110,6
O (5)−C (1)−C (2)	110,6	O′ (5)−C′ (1)−C′ (2)	107,8
O (5)−C (1)−O (1)	103,6	O′ (5)−C′ (1)−O′ (1)	107,4
C (2)−C (1)−O (1)	107 6	C′ (2)−C′ (1)−O′ (1)	110,1
		C′ (6)−O (1)−C (1)	113,4

anomérique » de 1,44 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles signalées dans le sophorose [5].

Les angles de valence sont rassemblés dans le tableau II. La moyenne des angles intracycliques de sommet C est de 109,4° pour le premier cycle et de 109,5° pour le second, en bon accord avec l'état d'hybridation sp^3 du carbone. Pour les cycles I et II il existe, entre les angles C (4)−C (5)−C (6) et O (5)−C (5)−C (6), l'écart habituel de 4 à 9° rencontré pour les oligosaccharides, qui rend compte de la répulsion entre les substituants O (4) et C (6) [6].

Les longueurs des liaisons équatoriales C (1)−O (1) du cycle I (1,39 Å), C′ (1)−O′ (1) du cycle II (1,40 Å) impliquant les carbones anomériques sont comparables aux valeurs trouvées pour différentes structures β osidiques [5].

Les angles dièdres de conformation intra et extracycliques sont rassemblés dans le tableau III (pour le signe des angles, la convention de l'I.U.P.A.C.-I.U.B. [7] est utilisée). Les deux cycles pyranniques adoptent la conformation $^4C_1$ et leurs plans moyens font entre eux un angle dièdre de 74,8°. La moyenne des angles dièdres intracycliques du cycle I est de

TABLEAU III

Angles dièdres intracycliques

	(°)		(°)
O (5)−C (1)−C (2)−C (3)	+ 58,3	O′ (5)−C′ (1)−C′ (2)−C′ (3)	+ 59,0
C (1)−C (2)−C (3)−C (4)	− 53,4	C′ (1)−C′ (2)−C′ (3)−C′ (4)	− 50,4
C (2)−C (3)−C (4)−C (5)	+ 51,8	C′ (2)−C′ (3)−C′ (4)−C′ (5)	+ 48,9
C (3)−C (4)−C (5)−O (5)	− 53,8	C′ (3)−C′ (4)−C′ (5)−O′ (5)	− 54,6
C (4)−C (5)−O (5)−C (2)	+ 60,9	C′ (4)−C′ (5)−O′ (5)−C′ (1)	+ 65,4
C (5)−O (5)−C (1)−C (2)	− 63,5	C′ (5)−O′ (5)−C′ (1)−C′ (2)	− 67,5
Angles dièdres extracycliques			
O (1)−C (1)−C (2)−C (3)	+ 173,7	O′ (1)−C′ (1)−C′ (2)−C′ (3)	+ 176,2
O (1)−C (1)−C (2)−O (2)	− 65,9	O′ (1)−C′ (1)−C′ (2)−O′ (2)	− 62,2
O (2)−C (2)−C (3)−C (4)	− 172,9	O′ (2)−C′ (2)−C′ (3)−C′ (4)	− 171,4
O (2)−C (2)−C (3)−O (3)	+ 68,0	O′ (2)−C′ (2)−C′ (3)−O′ (3)	+ 64,4
O (3)−C (3)−C (4)−C (5)	+ 170,9	O′ (3)−C′ (3)−C′ (4)−C′ (5)	+ 172,3
O (3)−C (3)−C (4)−O (4)	− 70,2	O′ (3)−C′ (3)−C′ (4)−O′ (4)	− 68,2
O (4)−C (4)−C (5)−O (5)	− 172,2	O′ (4)−C′ (4)−C′ (5)−O′ (5)	− 173,9
O (4)−C (4)−C (5)−C (6)	+ 71,93	O′ (4)−C′ (4)−C′ (5)−C′ (6)	+ 66,2
O (6)−C (6)−C (5)−C (4)	+ 64,6	C′ (6)−C′ (5)−O′ (5)−C′ (1)	− 172,0
O (6)−C (6)−C (5)−O (5)	− 53,5	C′ (5)−O′ (5)−C′ (1)−O′ (1)	+ 173,8
C (6)−C (5)−O (5)−C (1)	− 177,9	C. (5)−O (5)−C (1)−O (1)	+ 179,1
Angles de conformation relatifs à la liaison osidique			
O (5)−C (1)−O (1)−C′ (6)	− 58,5	C′ (4)−C′ (5)−C′ (6)−O (1)	+ 59,5
C (2)−C (1)−O (1)−C′ (6)	− 176,3	O′ (5)−C′ (5)−C′ (6)−O (1)	− 60,8
C′ (5)−C′ (6)−O (1)−C (1)	− 155,2		

TABLEAU IV

Contacts entre oxygènes
(les hydrogènes susceptibles d'intervenir dans ces contacts ne sont pas localisés)

		d (O...O) (Å)
O (3)...O (4)	1/2−x, −y−1, z + 1/2	2,73
O (3)...O′ (3)	1/2−x, −y, z−1/2	2,69
O (4)...O′ (4)	1/2−x, −y, z−1/2	2,94
O (6)...O′ (2)	−x, y−1/2, 1/2−z	2,72
O (6)...O′ (3)	x, y−1, z−1	2,60
O′ (1)...O′ (2)	−x, y−1/2, 3/2−z	2,88
O′ (1)...O′ (4)	−x, y−1/2, 1/2−z	2,76

56,9° (valeurs extrêmes : 51,8 et 63,5°), celle du cycle II est de 57,6° (valeurs extrêmes : 48,9 et 67,5°). La conformation relative à la liaison extracyclique C (5)−C (6) met O (6) en position *gauche* par rapport à C (4) et *gauche* par rapport à O (5) (gg.).

Au niveau de la liaison osidique, l'angle de valence C (1)−O (1)−C′ (6), 113,4°, se rapproche de ceux de jonctions α (1 → 6) [8] et des méthylpyrannosides [9]. Les angles de conformation relatifs à la liaison osidique sont regroupés dans le tableau III. C′ (6) est en position *trans* par rapport à C (2) et *gauche* par rapport à O (5). L'angle dièdre O (5)−C (1)−O (1)−C′ (6) (−58,5°) est légèrement inférieur aux valeurs trouvées dans les méthyl-β-pyrannosides [10]. L'effet exoanomérique ne semble donc pas ici perturbé par des interactions stériques comme au niveau des autres types de jonctions osidiques.

L'angle dièdre C (1)—O (1)—C' (6)—C' (5) est de —155,2°. Les atomes C (1), O (1), C' (6) et C'(5) se situent à une distance moyenne de 0,14 Å de leur plan moyen. Pour les liaisons α (1 → 6), à l'exception de l'isomaltulose ([8], [11]), ces mêmes atomes sont pratiquement coplanaires. La conformation relative à la liaison extracyclique C' (5)—C' (6) est telle

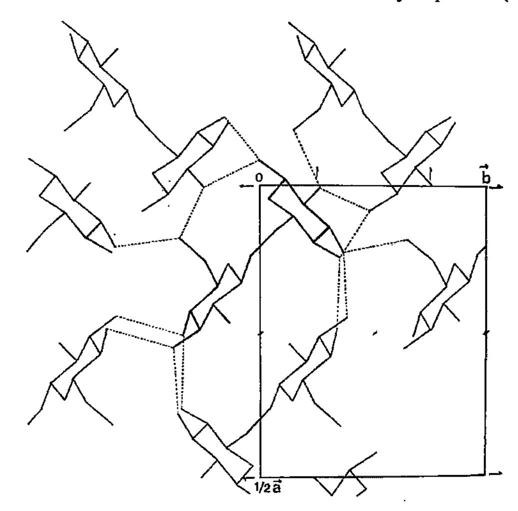


Fig. 2. — Projection de la demi-maille selon l'axe $\vec{c}$.

que O (1) est en position *gauche* par rapport à C' (4) et par rapport à O' (5). Le plan O (1)—C' (6)—C' (5) est pratiquement perpendiculaire au plan moyen du cycle II (87,8°).

N'ayant pas été en mesure de localiser tous les hydrogènes des groupes hydroxyle, nous proposons un réseau de liaisons hydrogène partiel d'après les contacts O...O dans le tableau IV et la figure 2. Il semble que l'oxygène O (2) ne participe à aucune liaison hydrogène.

(*) Remise le 12 mars 1979.

[1] G. GERMAIN et M. M. WOLFSON, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.

[2] G. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOLFSON, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

[3] J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. DICKINSON et S. R. HALL, *The X-Ray system*; version of june 1972, Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, 1972.

[4] C. K. JOHNSON, O.R.T.E.P., Report O.R.N.L-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.

[5] J. OHANESSIAN, F. LONGCHAMBON et F. ARÈNE, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 3666.

[6] A. NEUMAN, D. AVENEL et H. GILLIER-PANDRAUD, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 242.

[7] I.U.P.A.C.-I.UB. Commission on Biochemical Nomenclature, *Arch. Biochem. Biophys.*, 145, 1971, p. 405.

[8] A. NEUMAN et H. GILLIER-PANDRAUD, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 667.

[9] G. A. JEFFREY et S. TAGAKI, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 738.

[10] S. PEREZ et R. H. MARCHESSAULT, *Carbohydr. Res.*, 65, 1978, p. 114.

[11] V. W. DREISSIG et P. LUGER, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 514.

Laboratoire de Chimie structurale biomoléculaire,
U.E.R. de Santé, Médecine, Biologie humaine,
Université Paris-XIII, 74, *rue Marcel-Cachin,* 93000 *Bobigny.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactivité des acides trifluoroacrylique et trifluorovinylsylfinique. Un nouvel accès aux cétones et acides α, β-éthyléniques α, β-difluorés.* Note (*) de **Raymond Sauvêtre, Daniel Masure, Claude Chuit** et **Jean-François Normant**, présentée par Henri Normant.

Les acides **1** et **2** dont nous proposons une préparation servent d'intermédiaires dans notre synthèse de cétones et d'acides α, β-éthyléniques α, β-difluorés que nous décrivons pour la première fois.

Acids **1** *and* **2** *are prepared with good yields from trifluovinyllithium. Acid* **1** *is the starting material for a new synthesis of α, β-difluoro, α, β-ethylenic acids and ketones.*

L'acide trifluorovinylsulfinique n'a jamais été préparé, tandis que l'acide trifluoroacrylique a déjà été obtenu par différentes méthodes mais toujours avec des rendements peu élevés [1]. Nous décrivons ici la préparation de ces deux acides par sulfination et carbonatation du trifluorovinyllithium [2] :

$$CF_2{=}CF{-}Cl \xrightarrow{BuLi} CF_2{=}CF{-}Li \begin{cases} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CO_2} CF_2{=}CF{-}CO_2H,\quad 80\ \% \quad (\mathbf{1}) \\ \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ SO_2} CF_2{=}CF{-}SO_2H,\quad 53\ \% \quad (\mathbf{2}) \end{cases}$$

Préparation. — Le gaz (soit un excès de CO_2 produit par sublimation de dioxyde de carbone séché par passage sur une colonne de $CaCl_2$, soit SO_2 en excès de 10 %) est introduit sous courant d'azote à −120° dans un réacteur contenant la solution de trifluorovinyl-lithium [2]. Après 5 mn, les solvants sont évaporés sous vide et on ajoute de l'eau. Les produits neutres sont extraits à l'éther, puis on acidifie la solution aqueuse par H_2SO_4 (20 %). L'acide trifluoroacrylique **1** est extrait à l'éther, distillé (25-30°/0,05 mm) et recueilli dans un ballon refroidi par de l'eau glacée (Rdt : 80 %, F 35°C).

L'acide trifluorovinylsulfinique est extrait en continu pendant 2 h par de l'éther. Le rendement de l'acide brut est de 53 %.

Contrairement aux acides sulfiniques connus [3], l'acide **2** ne donne pas d'addition 1—4 avec la diphényl-1.3 propénone.

Nous avons fait réagir divers dérivés organométalliques avec le sel de lithium **3** (BuLi à −120°, BuMgBr à −50°, $LiAlH_4$ à −20°).

Le dérivé **3** présentant 2 sites électrophiles réactifs, les meilleurs rendements en mono-addition sont obtenus par addition lente du dérivé organométallique en solution diluée ([4], [5]) :

$$\underset{\mathbf{3}}{CF_2{=}CF{-}CO_2Li} \begin{cases} \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ BuLi\ (BuMgBr)} \underset{\mathbf{4}}{Bu{-}CF{=}CF{-}COOH} \quad (Z/E{=}60/40,\ 68\ \%). \\ \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ LiAlH_4} \underset{\mathbf{5}}{H{-}CF{=}CF{-}COOH} \quad (Z/E{=}50/50,\ 50\ \%). \end{cases}$$

Le sel de lithium **6** a un comportement tout à fait différent. Le butyl lithium et le chlorure de butylmagnésium substituent le groupement $CF_2{=}CF-$ et conduisent au sel de l'acide

TABLEAU

Caractéristiques des composés fluorés déterminées par RMN du [19]F ($CCl_4/C_6H_5CF_3$).

	δ (parties par million)				J (Hz)
	F_A	F_B	F_C	F_D	
F_A CO_2H F_B F_C	−29,0 (dd)	−17,9 (dd)	−121,2 (dd)	—	$^2J_{F_AF_B}=36$; $^3J_{F_BF_C}=13$; $^3J_{F_AF_C}=115$
F_A SO_2H F_B F_C	−45,9 (dd)	−27,4 (dd)	−127,0 (dd)	—	$^2J_{F_AF_B}=54$; $^3J_{F_BF_C}=41$; $^3J_{F_AF_C}=121$
F_A CO_2H H F_B	−89,0 (dd)	−108,9 (dd)	—	—	$^3J_{F_AF_B}=133$; $^2J_{F_AH}=73$; $^3J_{F_BH}=4$
H CO_2H F_C F_D	—	—	−82,7 (dd)	−88,5 (dd)	$^3J_{F_CF_D}=6.5$; $^2J_{F_CH}=69$; $^3J_{F_DH}=14$
F_A CO_2H Bu F_B	−55,4 (dt)	−104,5 (dt)	—	—	$^3J_{F_AF_B}=130$; $^3J_{F_AH}=23$; $^4J_{F_BH}=6$
Bu CO_2H F_C F_D	—	—	−38,1 (dt)	−90,8 (dt)	$^3J_{F_CF_D}=3$; $^3J_{F_CH}=26$; $^4J_{F_DH}=3$
F_A CO_2CH_3 Bu F_B	−62,4 (dt)	−103,7 (dt)	—		$^3J_{F_AF_B}=130$; $^3J_{F_AH}=22$; $^4J_{F_BH}=6$
Bu CO_2CH_3 F_C F_D	—	—	−44,6 (t)	−91,6 (m)	$^3J_{F_CF_D}=0$; $^3J_{F_CH}=26$; $^4J_{F_DH}=3$ ([a])
F_A COBu Bu F_B	−63,9 (dt)	−101,3 (dt)	—	—	$^3J_{F_AF_B}=127$; $^3J_{F_AH}=24$; $^4J_{F_BH}=6$
Bu COBu F_C F_D	—	—	−45,4 (t)	−90,6 (m)	$^3J_{F_CF_D}=0$; $^3J_{F_CH}=26$; $^4J_{F_DH}=3$ ([a])

([a]) Constantes de couplage déterminées par RMN du [1]H.

butane sulfinique (90 %) et au trifluorovinyllithium (20 %) caractérisé par son addition sur la cyclohexanone.

$$\underset{\mathbf{6}}{CF_2{=}CF{-}SO_2Li} \xrightarrow[\text{(BuMgCl)}]{\text{BuLi}} Bu{-}SO_2Li + CF_2{=}CFLi\ (MgCl).$$

L'addition de 2 équivalents de BuLi au sel de lithium **3** conduit à la cétone **7** (Z/E=60/40, $\acute{E}_{0,05}$ 40-65°) avec 55 % de rendement et 10 % d'un composé que nous pensons être la cétone **8** [7].

La réaction de **3** avec un excès de BuLi (3,5 équivalents) fournit un mélange de dibutylcétone, de décyne-5 et de cétone **7** E.

$$\underset{\mathbf{3}}{CF_2{=}CF{-}COOLi} \xrightarrow[-110\nearrow-50°]{2\ \text{BuLi}} \underset{\mathbf{7}}{Bu{-}CF{=}CF{-}CO{-}Bu} + \underset{\mathbf{8}}{Bu_2C{=}CF{-}CO{-}Bu}$$

$$\underset{\mathbf{3}}{CF_2{=}CF{-}COOLi} \xrightarrow[-110\nearrow20°]{3.5\ \text{BuLi}} Bu_2CO + Bu{-}C{\equiv}C{-}Bu + \underset{\mathbf{7}\,E}{Bu{-}CF{=}CF{-}CO{-}Bu}$$

Il semble qu'à température ambiante, l'isomère Z du composé **9** se décompose plus rapidement que l'isomère E pour donner un mélange équimoléculaire d'acide pentanoïque sous forme de son sel de lithium et de fluorohexyne qui réagit avec l'excès de BuLi pour donner de la dibutylcétone et du décyne-5.

$$\underset{\mathbf{9\,Z}}{Bu(F)C{=}C(F){-}C(OLi)(Bu){-}O{-}Li} \longrightarrow Bu{-}COOLi + Bu{-}C{\equiv}CF \dashrightarrow$$

En conclusion, nous avons développé dans cette Note une méthode simple de préparation de composés α, β-éthyléniques α, β-difluorés difficiles à obtenir par d'autres voies [9].

(*) Remise le 12 mars 1979.

[1] A. L. Henne et C. J. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 479; I. L. Knunyants, R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko et L. N. Pinkina, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, 1958, p. 1345 (*Chem. Abst.*, 53, 1959, 6987 g); F. E. Lawlor et A. Truchan, US 3051749, 1962 (*Chem. Abst.*, 58, 1963, 3319 g); D. Seyferth, D. E. Welch et G. Raab, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4266; F. G. Drakesmith, R. D. Richardson, O. J. Stewart et P. Tarrant, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 286; Daikin Kogyo Co., Brit. 1110007, 1968, (*Chem. Abst.*, 69, 1968, p. 3312).

[2] J. F. Normant, J. P. Foulon, D. Masure, R. Sauvêtre et J. Villieras, *Synthesis*, 1975, p. 122.

[3] C. J. M. Stirling, *Int. J. of Sulfur Chem.*, B, 6, 1971, p. 277.

[4] 50 mmoles de $CF_2=CFLi$ dans 200 ml d'éther et 90 ml de THF sont carbonatées à − 120°. Après 5 mn, l'excès de CO_2 est chassé par un courant d'azote. On ajoute alors 50 mmoles de BuLi dans 100 ml d'éther à − 120° en 30 mn. Après hydrolyse (H_2SO_4 20 %) on obtient 68 % d'acide **4** (É 71-80°/0,05) [5]. Des parties neutres on isole 10 % de cétone **7**.

[5] Par chauffage de l'acide **4** à reflux 18 h dans le méthanol en présence d'un peu de H_2SO_4, on obtient l'ester méthylique (É 71-82°/12) avec un rendement de 70 %. Ce résultat est très différent de celui que l'on observe en traitant l'acide **1** dans les mêmes conditions : on obtient le fluoromalonate de méthyle après hydrolyse.

[6] O. Paleta et J. Konarek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 38, 1973, p. 66.

[7] Le composé montre en RMN du ^{19}F un singulet à $-64,2.10^{-6}$. Cette valeur est caractéristique de ce type de composé [8].

[8] C. Chuit, R. Sauvêtre, D. Masure, M. Baudry, J. F. Normant et J. Villieras, *J. Chem. Res.*, (M), 1977, p. 1146.

[9] A. P. Sevast'yan, V. A. Kranovskii, Yu. A. Fialkov et L. M. Yagupol'skii, *Zh. Org. Khim.*, 10, 1974, p. 413 (*Chem. Abst.*, 80, 1974, 120460 y); L. M. Yagupol'skii, M. M. Kremlev, V. A. Kranovskii et Yu. A. Fialkov, *Zh. Org. Khim.*, 12, 1976, p. 1372 (*Chem. Abst.*, 85, 1976, 77816 h); A. Ya Kakubovich et A. P. Sergeev, *Zh. Obshch Khim.*, 35, 1965, p. 471 (*Chem. Abst.*, 63, 1965, 484 c).

Laboratoire de Chimie des Organo-Éléments,
Tour 44, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Étude cinétique de l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène en présence d'un catalyseur Co-Mo/Al_2O_3 sulfuré : influence de la pression partielle de l'hydrogène.* Note (*) de **Eric Dhainaut, Christian Gachet** et **Louis de Mourgues,** présentée par Paul Laffitte.

Le rôle cinétique de l'hydrogène dans l'hydrodésulfuration du dibenzothiophène effectuée à 240°C sur un catalyseur Co-Mo/Al_2O_3 sulfuré, a été étudié en faisant varier la pression d'hydrogène de 46 à 760 Torr. Ces conditions ont permis de mettre en évidence un ordre 1/2 par rapport à l'hydrogène, sur le catalyseur frais, ordre qui traduit un processus de chimisorption dissociative du réactif hydrogène.

The dibenzothiophene hydrodesulfurization activity is measured under continuous flow conditions at 240°C and atmospheric pressure with Co-Mo/Al_2O_3 sulfided catalysts. Partial pressures of reactants are 0.43 Torr for dibenzothiophene and from 46 to 760 Torr for hydrogen. The order relating to hydrogen is found equal to 1/2 at the beginning of the run. It increases with onstream time or if the catalyst was in contact with air for a few weeks before run. These results permit us to show the dissociative chemisorption of hydrogen on a fresh catalyst which has been preserved under argon atmosphere before run.

INTRODUCTION. — Parmi les études cinétiques relatives à l'hydrodésulfuration catalytique des composés hétérocycliques sulfurés, les plus nombreuses ont été réalisées avec le thiophène. Cependant, des études portant sur le dibenzothiophène (DBT) sont apparues

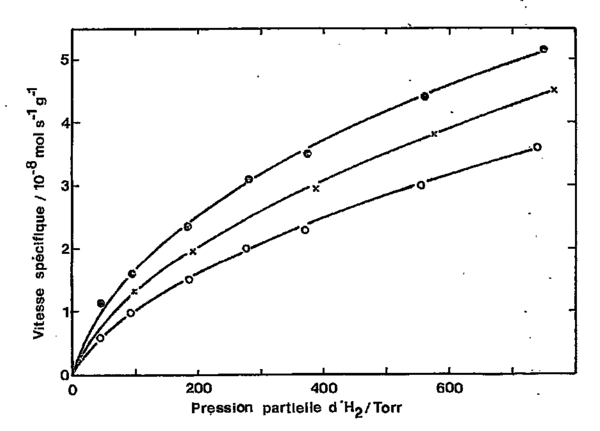


Fig. 1. — Vitesse spécifique en fonction de la pression partielle de H_2 pour trois temps de travail : 22 h (⊙), 68 h (×) et 113 h (○). Conditions : 30 à 40 mg de catalyseur; 80 $cm^3\ mn^{-1}$ NTP de mélange H_2+N_2 contenant 0,43 Torr de DBT; température de réaction 240°C.

depuis une dizaine d'années. L'équation cinétique généralement admise pour ces deux molécules rend compte d'un mécanisme du type Langmuir-Hinshelwood :

$$\text{(I)} \qquad r_D = k\,\theta_D\,\theta_H = k\frac{K_D P_D}{(1+K_D P_D+K_S P_S)^m}\,\frac{(K_H P_H)^n}{[1+(K_H P_H)^n]^l}$$

dans laquelle la valeur de chaque constante n, m et l est très discutée ([1] à [5]). La présente Note concerne la valeur de n.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — La réaction entre l'hydrogène et le DBT est effectuée à l'état gazeux, à pression atmosphérique, dans un micro-réacteur dynamique différentiel. L'appareil est décrit de façon détaillée dans une publication précédente [6]. Le catalyseur

sous forme oxyde (2,8 p. cent en poids de CoO et 13,5 p. cent de MoO_3 sur alumine γ) est sulfuré à 400°C par un mélange H_2S/H_2 à 15 p. cent en volume. Il contient alors 7 p. cent en poids de soufre et est conservé sous argon. Les conditions de réaction (voir *fig.* 1) sont choisies de façon à minimiser l'influence des produits de la réaction et la présence des phénomènes diffusionnels. Pour les taux de conversion ainsi mis en jeu ($x < 0{,}06$), les produits de la réaction sont le biphényle et H_2S. Pour mettre clairement en évidence l'influence de la pression partielle d'hydrogène, un rapport de 16 a été réalisé entre les pressions maximale et

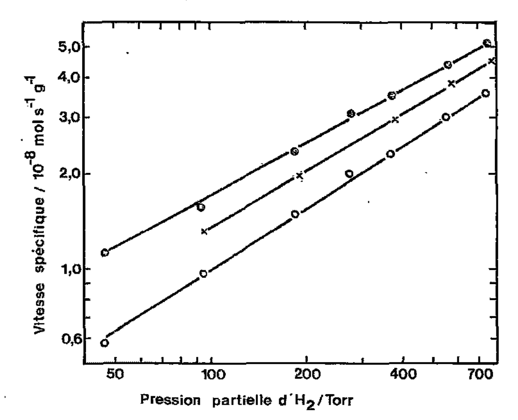


Fig. 2. — Vitesse spécifique en fonction de la pression partielle de H_2. Mesures de la figure 1 en échelle logarithmique.

minimale. Cette variation de pression est obtenue par deux méthodes permettant de maintenir constant le temps de contact des réactifs :

— dilution de l'H_2 par de l'azote en amont de l'appareil;

— abaissement de la pression totale par pompage contrôlé en aval du circuit réactionnel.

Résultats expérimentaux. — La figure 1 montre la variation de l'activité spécifique en fonction de la pression d'hydrogène. Cette activité n'est pas directement proportionnelle à la pression. La forme des courbes peut traduire :

— soit un ordre apparent variable dû à un des types d'expression

(II) $$r = k\frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$$ (variation de l'adsorption de l'hydrogène);

(III) $$r = k\frac{K_D P_D}{1 + K_D P_D + K_S P_S}$$ (inhibition par le produit H_2S);

— soit un ordre fractionnaire constant dû au type d'expression

(IV) $$r = k\frac{(K_H P_H)^n}{1 + (K_H P_H)^n}$$ dans laquelle $(K_H P_H)^n \ll 1$.

La représentation de nos résultats est tentée avec chacune de ces expressions :

— la forme $1/r = f(1/p)$ conduit à des courbes très éloignées de droites;

— le calcul montre que, compte tenu des valeurs obtenues précédemment pour K_S [6] et des faibles valeurs du taux de conversion, l'équation (III) ne peut pas traduire nos résultats;

— la forme $\log r = f(\log P)$ conduit à d'excellentes droites dans tout le domaine de pression étudié (*fig.* 2).

Nous concluons donc à la présence d'un ordre fractionnaire constant. Les pentes des droites de la figure 2 représentent les diverses valeurs expérimentales de cet ordre; celles-ci sont regroupées dans le tableau.

TABLEAU

Valeurs expérimentales de n

	Méthode			
	Par dilution			Sans dilution
Temps de travail (h)	22	68	113	27
n	0,56	0,59	0,65	0,55

DISCUSSION. — 1. Pour des temps de travail semblables du catalyseur (une vingtaine d'heures), les deux méthodes donnent des valeurs de n similaires : le fait de diluer l'hydrogène par de l'azote n'affecte pas les valeurs trouvées pour n, à condition de purger soigneusement les canalisations d'amenée de l'azote avant l'expérience.

2. Bien qu'évoluant légèrement avec le temps de travail, la valeur de n est très proche de 1/2, ordre représentatif d'une adsorption dissociative. Dans le cas présent, il semble donc que l'adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur sulfuré soit dissociative. Cela n'est pas incompatible avec l'ordre 1 évoqué par plusieurs auteurs travaillant sous haute pression ([7], [8], [9]), car l'étape limitante de la réaction peut alors changer et faire apparaître un ordre 1 malgré la dissociation. Le modèle de Lipsch et Schuit [10] est en accord avec la thèse de la dissociation. L'hydrogène serait fixé sous forme $-O-H$ ou $-S-H$, avant d'être transféré sur la molécule sulfurée adjacente.

3. La valeur de n augmente sensiblement avec le temps de travail du catalyseur alors que, conjointement, l'activité catalytique décroît et l'énergie apparente d'activation croît légèrement. Il est encore difficile d'établir une corrélation entre ces deux phénomènes. Toutefois, il semble que la désactivation soit due à une modification de la structure superficielle ([11], [12]), qui aurait une influence sur l'adsorption de l'hydrogène.

4. Le contact des catalyseurs avec l'air fait également croître la valeur de n. Ainsi avec un catalyseur conservé plusieurs semaines à l'air, on obtient 0,73 pour n. Notons que des études de spectrométrie infrarouge effectuées sur ce catalyseur (avant réaction) ont mis en évidence la formation de sulfates superficiels.

NOTATION. — k, constante de vitesse; K_D, K_H, K_S, constantes d'équilibre d'adsorption du DBT, de H_2 et de H_2S; P_D, P_H, P_S, pressions partielles du DBT, de H_2 et de H_2S; θ_D, θ_H, fractions de la surface couvertes par le DBT et par H_2.

CONCLUSION. — Nos conditions réactionnelles ont permis d'observer un ordre 1/2 par rapport à l'hydrogène sur le catalyseur sulfuré frais, et par conséquent de postuler une chimisorption dissociative de l'hydrogène sur ce catalyseur.

(*) Remise le 26 mars 1979.

[1] C. N. SATTERFIELD et G. W. ROBERTS, *A. I. Ch. E. J.*, 14, n° 1, 1968, p. 159.

[2] H. C. LEE et J. B. BUTT, *J. Catal.*, 49, 1977, p. 320.

[3] R. L. ESPINO, J. E. SOBEL, G. H. SINGHAL et G. A. HUFF, Preprints A.C.S., Div. Petrol. Chem., 23, n° 1, Anaheim Meeting, 1978, p. 46.

[4] G. CAVALLETTO, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lyon, 1978.

[5] F. E. MASSOTH, *J. Catal.*, 47, 1977, p. 316.
[6] G. G. AGUILAR RIOS, C. G. GACHET et L. DE MOURGUES, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
[7] C. G. FRYE et J. F. MOSBY, *Chem. Eng. Prog.*, 63, n° 9, 1967, p. 66.
[8] R. GALIASSO, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Paris, 1970.
[9] L. D. ROLLMANN, *J. Catal.*, 46, 1977, p. 243.
[10] J. M. J. G. LIPSCH et G. C. A. SCHUIT, *J. Catal.*, 15, 1969, p. 179.
[11] D. H. BRODERICK, G. C. A. SCHUIT et B. C. GATES, *J. Catal.*, 54, 1978, p. 94.
[12] G. DELVAUX, P. GRANGE et B. DELMON, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 365.

Institut de Recherches sur la catalyse,
2, avenue Albert-Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Solubilité et propriétés hydrauliques du produit de déshydratation de l'aluminate monocalcique décahydraté $CaO, Al_2O_3, 10\ H_2O$.* Note (*) de **Philippe Dufour** et **Pierre Barret**, présentée par Paul Laffitte.

La solubilité du produit amorphe de déshydratation sous vide de CaO, Al_2O_3, $10\ H_2O$ au-dessus de 90°C prend la même valeur que celle de $CaAl_2O_4$ monoclinique (20.10^{-3} mole.kg^{-1}). C'est seulement au-dessus de 900°C que se forment des domaines monocristallins de $CaAl_2O_4$ monoclinique, séparés, mais d'orientation commune et que le durcissement de la pâte intervient; tel n'est pas le cas avec le produit déshydraté au-dessous de 900°C bien que sa solution laisse précipiter les hydrates responsables de la prise.

The solubility of the amorphous product of dehydration of $CaO, Al_2O_3, 10\ H_2O$ under vacuum above 90°C becomes the same as that of monoclinic $CaAl_2O_4$ (20×10^{-3} mole.kg^{-1}). Above 900°C only, separate monocrystalline domains of monoclinic $CaAl_2O_4$, with a common orientation, form and the paste hardening occurs; this is not the case with the amorphous product dehydrated below 900°C, although its solution releases precipates of the hydrates which cause the hardening.

L'absence de paliers dans la courbe thermogravimétrique de déshydratation sous pression de vapeur d'eau contrôlée de l'hydrate $CaO, Al_2O_3, 10\ H_2O$ (noté par abréviation CAH_{10}) avait déjà été établie par l'un de nous avec F. Lavanant ([1], [2]), ainsi que l'« amorphisation » accompagnant le départ d'eau, la réversibilité de la transformation avec H_2O vapeur et la réapparition concomitante du spectre de diffraction X tant que $6\ H_2O$ n'ont pas été éliminées.

Nous avons repris ce problème en étudiant conjointement la solubilité dans l'eau de cette phase déshydratée sous vide à différentes températures. Cette recherche a donné trois résultats originaux :

1° la solubilité dans l'eau du produit déshydraté sous vide entre la température ambiante et 90°C passe progressivement de celle de l'hydrate initial CaO : 5.10^{-3} mole.kg^{-1}, Al_2O_3 : $2{,}5.10^{-3}$ mole.kg^{-1} à des valeurs telles que : CaO : $19{,}8.10^{-3}$ mole.kg^{-1}, Al_2O_3 : $18{,}6.10^{-3}$ mole.kg^{-1}, tout à fait comparables à celles qui sont obtenues par agitation dans l'eau de $CaAl_2O_4$ monoclinique anhydre pulvérulent (noté CA), constituant du ciment alumineux préparé à 1 600°C.

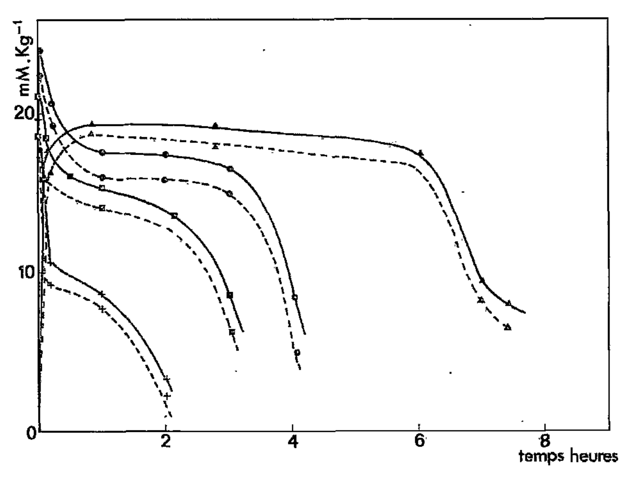
Si la déshydration est effectuée à température plus élevée (100°C < θ < 900°C), les concentrations en CaO et Al_2O_3 atteignent même 25.10^{-3} mole.kg^{-1} (*fig.*), mais le passage par le maximum est suivi d'une brusque précipitation, ramenant la composition entre 15 et 20.10^{-3} mole.kg^{-1}, à laquelle succède une période de ralentissement de 1 ou 2 h s'achevant elle-même sur un nouveau stade de précipitation rapide.

Dans tout ce domaine de températures, le produit de déshydratation apparaît comme « amorphe », présentant par diffraction X et électronique, un anneau de diffusion correspondant à une périodicité de $d \simeq 2{,}9$ Å pour laquelle la plupart des aluminates de calcium anhydres ou hydratés ont une raie intense.

En ce qui concerne le spectre infrarouge, la large bande d'absorption comprise entre 500 et 800 cm^{-1} située dans le domaine de vibrations des Al—O diminue progressivement en fonction du taux de déshydratation à mesure que la température augmente, ce qui permet de l'attribuer à l'interaction de l'eau sur ces vibrations; il en est de même pour les bandes de déformation de l'eau à 1 640 cm^{-1} et de valence OH^- à 3 500 cm^{-1} sans que le spectre n'accuse d'importantes modifications. Ce n'est qu'à 900°C qu'il se modifie brusquement avec l'apparition des bandes de vibration entre 650 et 850 cm^{-1}, caractéristiques des AlO_4 dans $CaAl_2O_4$ monoclinique [3].

Simultanément, apparaissent les raies de diffraction X de cette phase monoclinique dont on retrouve exactement, vis-à-vis de l'eau liquide, le comportement habituel qui se caractérise par : (*a*) une solubilité à 20.10^{-3} mole.kg^{-1} environ; (*b*) une période d'induction de 6 à 20 h précédant la précipitation des hydrates; (*c*) la présence dans le précipité, à côté de CaO, Al_2O_3, 10 H_2O, de l'aluminate dicalcique hydraté 2 CaO, Al_2O_3, 8 H_2O et de gel d'alumine.

Comparativement, les courbes relatives à la dissolution du produit de déshydratation de CaO, Al_2O_3, 10 H_2O passent par un maximum résultant d'une compétition entre dissolution et précipitation, de sorte que les concentrations à ce maximum ne peuvent être qu'inférieures à celles qui correspondraient à l'équilibre de solubilité; comme elles excèdent 20.10^{-3} mole.kg^{-1}, on peut affirmer que la solubilité de la phase déshydratée amorphe est au moins égale à celle de la phase anhydre monoclinique.



Évolution dans l'eau, dans un rapport pondéral eau/solide = 20 du produit de déshydratation à différents taux de déshydratation α de CaO, Al_2O_3, 10 H_2O et aux températures suivantes : × 90°C (α = 0.74); ▣ 160°C (α = 0,86); ⊙ 870°C (α = 0,96); ▲ 930°C (α = 1); ——— CaO; - - - - - - Al_2O_3.

D'après l'interprétation thermodynamique que nous avons proposée dans une Note antérieure [4], il s'agit en réalité dans les deux cas, de la solubilité de la phase superficiellement hydroxylée au contact de l'eau et non de celle de la phase strictement anhydre, théoriquement beaucoup plus élevée, parce que le calcul de la solubilité de cette phase anhydre comptabilise la fraction d'enthalpie libre (de l'ordre de 50 p. cent), qui est en fait utilisée par la réaction d'hydroxylation superficielle. Mais, si la diminution d'enthalpie libre correspondant à l'hydroxylation superficielle est à peu près la même dans les deux cas, les solubilités théoriques de la phase anhydre monoclinique et de la phase déshydratée amorphe sont également assez voisines et il ne doit pas exister un grand écart entre le ΔG^0_{298} de formation de ces deux phases. En conséquence, le retour du produit de déshydratation superficiellement hydroxylé de CaO, Al_2O_3, 10 H_2O à une solubilité d'au moins 20.10^{-3} mole.kg^{-1}, prouve que ce solide, bien qu'amorphe et de grande surface spécifique (150 m^2.g^{-1}), *ne se réhydrate pas en volume au contact de l'eau liquide*, ou du moins que, s'il peut le faire, sa vitesse de dissolution est très grande par rapport à celle de fixation de l'eau.

Comme, de la solution obtenue, c'est presque exclusivement CaO, Al_2O_3, 10 H_2O qui précipite et qu'il le fait immédiatement, on peut supposer que la formation de ce précipité est induite par la phase amorphe déshydratée, tant qu'elle n'a pas subi de réarrangement structural en phase monoclinique et que, bien qu'« amorphe », cette phase déshydratée conserve le souvenir de la structure de CaO, Al_2O_3, 10 H_2O.

2° La seconde observation originale va aussi dans ce sens : par diffraction et microscopie électronique à haute résolution, nous avons constaté l'apparition, en raison de l'élévation de température sous l'influence du faisceau électronique, de plusieurs domaines monocristallins distincts de $CaAl_2O_4$ monoclinique au sein de la matrice de produit déshydraté amorphe. Les familles de plans réticulaires homologues de ces domaines pourtant éloignés les uns des autres, étaient toujours orientées parallèlement. Cette orientation commune ne peut s'expliquer que par des relations d'orientation avec le produit déshydraté qui, en dépit de son caractère amorphe, aurait conservé un certain degré d'organisation cristalline.

3° La troisième observation se rapporte au durcissement d'une pâte préparée avec le produit déshydraté amorphe ayant acquis la solubilité à 20.10^{-3} mole.kg^{-1}. Bien que la solution correspondante laisse précipiter l'hydrate CaO, Al_2O_3, 10 H_2O qui se forme au cours de la prise du ciment alumineux, cette pâte ne subit pas la prise et demeure friable. Cela montre que si la précipitation des hydrates est une condition nécessaire du caractère hydraulique d'un liant, ce n'est pas une condition suffisante et qu'un autre facteur doit être recherché dans l'état de cristallisation ou la morphologie. En effet, si l'expérience est effectuée avec le produit déshydraté au-dessus de 900°C, température à laquelle apparaissent les cristallites de $CaAl_2O_4$ monoclinique, la pâte durcit normalement.

En conclusion, les observations effectuées au cours du retour à l'état anhydre, à des températures successives croissantes, d'un hydrate apparaissant lors de la prise d'un ciment, apportent d'utiles informations sur le mécanisme du comportement hydraulique du constituant anhydre correspondant.

(*) Remise le 19 mars 1979.

[1] P. Barret et M. H. Grange, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2492.

[2] F. Lavanant, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963; résumé dans *Rev. Chim. min*, 1, 1964, p. 529 et *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1397.

[3] P. Tarte, *Proceedings of the International Conference on Physics of Non-crystalline Solids*, Delf, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, p. 549.

[4] P. Barret et Ph. Dufour, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 569.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C.N.R.S., L.A. n° 23.,
Faculté des Sciences Mirande, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence du polymorphisme de l'oxyde $Pb_8V_2O_{13}$.* Note (*) de **Alexandre Annenkoff, Pierre Garnier** et **Pierre Grégoire,** présentée par Paul Laffitte.

Trois phases de l'oxyde $Pb_8V_2O_{13}$ ont été mises en évidence par radiocristallographie et analyse thermique différentielle; leurs mailles cristallines ont été déterminées. La transition réversible entre la phase α et la phase β a lieu à 171°C; la phase α', obtenue par broyage de la phase α à 25°C, se transforme irréversiblement en la phase β à 310°C.

Evidence of three phases has been established for lead vanadate oxide $Pb_8V_2O_{13}$ by means of radiocrystallography and differential thermal analysis; their monoclinic lattices have been determined. A reversible transition between α and β phases occurs at 171°C. The α' phase is obtained by grinding the α phase at 25°C. A non reversible transition between α' and β phases takes place at 310°C.

Le diagramme de phase du système binaire $PbO-V_2O_5$, d'abord établi par Amadori [1], a été précisé par Shimohira [2] et von Hodenberg [3]. Les composés définis suivants ont été mis en évidence : PbV_2O_6, $Pb_2V_2O_7$, $Pb_3V_2O_8$, $Pb_4V_2O_9$ et $Pb_8V_2O_{13}$. Mis à part $Pb_3V_2O_8$, peu d'études leur ont été consacrées; nous avons donc entrepris une analyse radiocristallographique et thermodynamique de ces composés. Nous présentons ici les premiers résultats concernant $Pb_8V_2O_{13}$ pour lequel von Hodenberg [3] a proposé en 1972 une maille monoclinique (*cf.* tableau); en outre J. Eckstein [4] a récemment observé par analyse thermique différentielle une transition de phase à 775°C, peu avant la fusion (815°C).

TABLEAU

Paramètres cristallins des phases α et α' de $Pb_8V_2O_{13}$ à température ambiante.

	Hodenberg [3]	Phase α'	Phase α
a (Å)..........	10,647 (8)	10,628 (6)	10,657 (5)
b (Å)..........	10,616 (10)	10,615 (6)	10,595 (5)
c (Å)..........	28,47 (2)	28,49 (2)	28,35 (1)
β (°)..........	90,28 (6)	90,30 (9)	91,81 (2)

Nous avons préparé l'oxyde $Pb_8V_2O_{13}$ par réaction à l'état solide d'un mélange $PbO-V_2O_5$ porté à 600°C sous air pendant 3 jours. De petits monocristaux ont également été obtenus par fusion et refroidissement lent du mélange; ils se présentent sous forme de plaquettes minces, analogues à celles de PbO β, et se clivent facilement.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE À 295 K. — Des clichés de cristal tournant ont confirmé la surstructure observée par von Hodenberg : $a \simeq 10{,}6$ Å, $b \simeq 10{,}6$ Å, $c \simeq 28{,}4$ Å ($a \simeq b = 2a'$; $c = 5c'$).

Cependant les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres réalisés à température ambiante diffèrent notablement suivant que l'échantillon est broyé ou non. Les deux types de diagrammes ont pu être indexés à partir de la maille monoclinique proposée par von Hodenberg, mais l'écart angulaire entre les pics de type $\bar{h}\,k\,l$ et $h\,k\,l$ diminue lors du passage d'un échantillon non broyé à un échantillon finement broyé, alors que les pics $0\,k\,l$ et $h\,k\,0$ restent inchangés (cf. *fig.* 1). Les pics de diffraction de la phase broyée sont en outre légèrement élargis.

Nous avons affiné à partir des distances réticulaires expérimentales les valeurs des paramètres des phases $Pb_8V_2O_{13}$ non broyée et $Pb_8V_2O_{13}$ broyée, que nous nommerons respecti-

vement α et α′. Ces valeurs sont consignées dans le tableau. La maille monoclinique déterminée par von Hodenberg correspondrait donc à celle de la phase α′; comme le suggère l'aspect des diagrammes de diffraction, la maille de $Pb_8V_2O_{13}$ α diffère de celle de $Pb_8V_2O_{13}$ α′ principalement par la valeur de l'angle β.

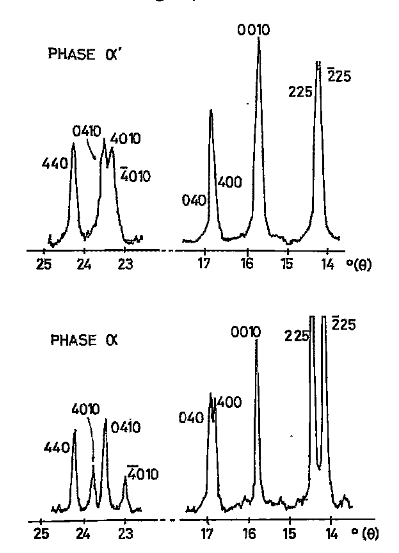


Fig. 1. — Extrait des diagrammes de diffraction X à 25°C des phases $Pb_8V_2O_{13}$ α et $Pb_8V_2O_{13}$ α′ (radiation Cu K_α).

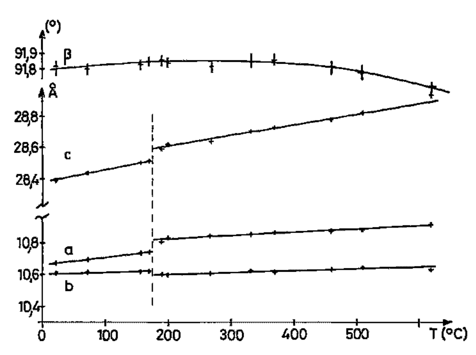


Fig. 2. — Évolution des paramètres de la maille monoclinique de $Pb_8V_2O_{13}$ dans l'intervalle de température 20-600°C, lors de la transition α → β.

Étude thermoradiocristallographique. — Nous avons étudié l'évolution des paramètres de la maille de $Pb_8V_2O_{13}$ α entre 20 et 600°C. La même indexation des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres a pu être conservée dans tout l'intervalle de température.

Cependant un déplacement brusque de certains pics a été observé à 171°C; l'évolution des paramètres affinés à plusieurs températures, de part et d'autre de ce point singulier,

est représentée sur la figure 2 : les paramètres *a* et *c* présentent une nette discontinuité à 171°C alors que l'angle β semble évoluer de façon régulière dans tout l'intervalle de température étudié.

Ces résultats mettent en évidence une transition cristallographique entre la phase α (T < 171°C) et une phase que nous appellerons β (T > 171°C. Les discontinuités des paramètres ainsi que la coexistence des deux phases que nous avons pu observer lors du passage de la transition indiquent que celle-ci est probablement du 1er ordre.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD). — Nous avons étudié par ATD entre 20 et 820°C les deux types d'échantillons pulvérulents $Pb_8V_2O_{13}$ α et $Pb_8V_2O_{13}$ α′. L'appareil utilisé est un microanalyseur thermique différentiel « M5 Setaram », l'échantillon de référence étant de l'alumine pure; toutes les analyses ont été effectuées avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 300°C/h.

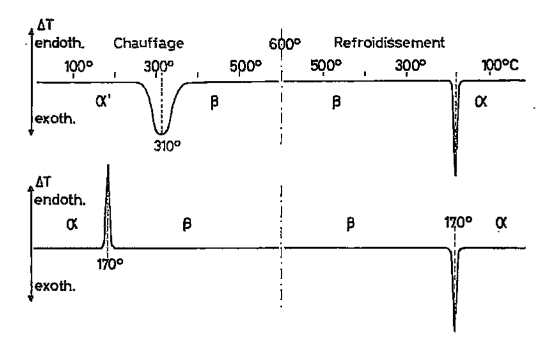


Fig. 3. — Schéma des courbes d'analyse thermique différentielle à partir des phases α et α′ de $Pb_8V_2O_{13}$.

La figure 3 représente schématiquement l'allure des courbes obtenues dans l'intervalle de température 20-600°C.

— Lorsque l'échantillon de départ est sous forme α, nous observons au chauffage un pic endothermique à 170°C et au refroidissement un pic exothermique à cette même température : ce résultat confirme l'existence de la transition du 1er ordre $\alpha \rightleftarrows \beta$.

— Lorsque l'échantillon de départ est sous forme α′, nous observons lors de la montée en température un pic exothermique étalé dont le maximum se situe vers 310°C, associé à la transition $\alpha' \to \beta$; il apparaît au refroidissement un pic exothermique à 170°C correspondant à la transformation $\beta \to \alpha$. La température de la transition irréversible $\alpha' \to \beta$ est donc nettement plus élevée que celle de la transition $\alpha \rightleftarrows \beta$.

Nous avons enfin observé vers 775°C un pic endothermique correspondant certainement à la transition signalée précédemment par J. Eckstein [4] entre la phase β et une phase γ.

CONCLUSION. — Ces résultats mettent en évidence l'existence de quatre phases pour l'oxyde $Pb_8V_2O_{13}$ α, α′, β, γ.

Des études cristallographiques et thermodynamiques sont en cours pour déterminer les caractéristiques structurales des différentes phases et l'origine des distorsions du réseau induites soit par broyage, soit par élévation de température. Nous pouvons remarquer que les monocristaux de PbO β, comme ceux de $Pb_8V_2O_{13}$ se présentent sous forme de

plaquettes et se clivent facilement ; l'oxyde PbO β présente également une transition que l'on peut induire par broyage ou élévation de température ([5], [6]). L'étude structurale de $Pb_8V_2O_{13}$, en cours, permettra d'interpréter l'analogie apparente de comportement entre ces deux oxydes.

(*) Remise le 26 mars 1979.

[1] M. AMADORI, *Atti Reale Ist. Veneto Sc.*, 76, 1917, p. 419.
[2] T. SHIMOHIRA, S. IWAI et H. TAGAI, *J. Ceram. Assoc. Jap.*, 75, 1967, p. 352.
[3] R. V. HODENBERG, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 49, 1972, p. 243.
[4] J. ECKSTEIN, K. RECKER et F. WALLRAFEN, *J. Cryst. Growth*, 30, 1975, p. 276.
[5] G. L. CLARK et R. ROWAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1302.
[6] D. LEWIS, D. O. NORTHWOOD et R. C. REEVE, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 156.

A. A. et P. G. : *Laboratoire de Chimie Physique du Solide (E.R.A. au C.N.R.S.),*
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes, 92290 *Châtenay-Malabry;*
P. G. : *Laboratoire de Physique des Métaux,*
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du phénylazide à quelques méthoxycarbonyl indènes et dihydro-1.2 naphtalènes. Obtention d'aziridines tricycliques.* Note (*) de **Joël Vebrel**, **Ernest Cerutti** et **Robert Carrié**, présentée par Henri Normant.

Le phénylazide s'additionne aux composés 1 et 2 pour donner des triazolines dont la thermolyse ou la photolyse conduit à des aziridines. Avec les composés 2 substitués (R^1 ou $R^2 \neq H$) une induction asymétrique est mise en évidence. Il est montré sur un exemple que ces aziridines peuvent s'ouvrir thermiquement suivant un processus disrotatoire en principe interdit par les règles de Woodward Hoffmann.

The addition of phenylazide to compounds 1 *or* 2 *gives triazolines. The thermolysis or the photolysis of these compounds lead to aziridines. With substituted compounds* 2 *(R^1 or $R^2 \neq H$) an asymmetric induction is observed. One example of a disrotatory thermal ring opening of an aziridine is described. This process is forbidden by the conservation of orbital symmetry rules.*

Dans le cadre de recherches concernant d'une part l'induction asymétrique lors de la cycloaddition dipolaire-1.3 et d'autre part la synthèse et l'étude d'aziridines tricycliques, ylures d'azométhine potentiels, l'addition du phénylazide aux oléfines **1** et **2** est étudiée.

A B 1

R2 R1 A B 2

a : A = $COOCH_3$, B = H; *b* : A = H, B = $COOCH_3$;

a : A = $COOCH_3$, B = R_1 = R_2 = H; *b* : A = $COOCH_3$, R_1 = CH_3, B = R_2 = H; *c* : A = $COOCH_3$, R_2 = CH_3, B = R_1 = H.

Comme attendu [1], l'addition du phénylazide à ces oléfines conduit aux aziridines **3** et **4** *via* les triazolines **5** (ou **6**) et **7** (ou **8**) qui sont caractérisées dans certains cas.

Les résultats expérimentaux figurent au tableau I.

TABLEAU I

Composés	Réaction Durée (j)	Réaction Temp. (°C)	Rdt (%)	Triazoline ([b]) (%) 5 ou 6, 7 ou 8	Aziridine ([b]) (%) 3 et 4
1 *a*	40	60	100	70	30
1 *b*	30	60	100	15	85
2 *a*	40	40	75	55	45
	30	60	100	—	100
2 *b*	40	40	25	100 ([c])	Traces
	30	60	100	—	100 ([c])
2 *c*	30	60	100	—	100 ([d])

([a]) Lorsque le rendement n'est pas quantitatif le dipolarophile n'a pas complètement réagi; ([b]) % relatif de triazoline et d'aziridine formées; ([c]) Mélange (95/5) de deux diastéréoisomères; ([d]) Mélange 85/15 de deux diastéréoisomères.

5 ou 6 → 3

7 ou 8 → 4

Les triazolines sont caractérisées à l'aide de la RMN ($CDCl_3$, δ/TMS en parties par million, tableau II).

TABLEAU II

Composés	B = H	A = H	$COOCH_3$	CH_3
5 *a* ou **6** *a*	5,95 (s)	–	3,81	–
5 *b* ou **6** *b*	–	5,56 (dd) ([a])	3,71	–
7 *a* ou **8** *a*	5,50 (s)	–	3,67	–
7 *b* ou **8** *b*	5,62 (s)	–	3,82	0,64 (d) ([b])
	6,26 (s)	–	3,70	0,86 (d) ([c])

([a]) $J_1 = 4,9$ et $J_2 = 6,1$ Hz; ([b]) J = 6,9 Hz; ([c]) J = 6,9 Hz.

L'orientation de l'addition de l'azide n'est pas établie actuellement. La thermolyse et la photolyse (solution C_6H_6) des triazolines conduit quantitativement aux aziridines **3** et **4**. Cette thermolyse peut s'effectuer dans les conditions de la cycloaddition.

Lors de la cycloaddition du phénylazide aux oléfines **2** *b* et **2** *c*, on obtient les deux aziridines épimères **4'** et **4''**.

Les caractéristiques de RMN ($CDCl_3$, δ/TMS en parties par million, J en Hz) des différentes aziridines figurent au tableau III.

TABLEAU III

Composés	$COOCH_3$	B = H ou A = H	R_1 ou $R_2 = CH_3$ δ	J
3 *a*	3,81	4,37	–	–
3 *b*	3,78	3,90 (dd) ([a])	–	–
4 *a*	3,49	3,84	–	–
4′ *b*	3,43	3,91	0,85 (d)	6,3
4″ *b*	3,44	([b])	1,50 (d)	6,0
4′ *c*	3,50	3,87	1,39 (d)	6,6
4″ *c*	3,81	([b])	1,42 (d)	7,0

([a]) J = 2,2 et 2,9 Hz; ([b]) Composés non isolés, signaux masqués.

La stéréochimie des composés **4′** *b*, **4″** *b*, **4′** *c* et **4″** *c* n'est pas établie avec certitude et demande des confirmations ultérieures. Nous avons attribué aux composés majoritairement formés les structures **4′** *b* et **4′** *c* (R^1 ou $R^2 = CH_3$ en *cis* de CO_2Me) ce qui correspond à une approche préférentielle du dipolarophile par le dipôle du côté le moins encombré. Nous développons l'étude expérimentale et théorique de cette induction asymétrique.

4′b

4′c

Enfin, un dernier point paraît intéressant. Dans le benzène au reflux l'aziridine **4** *a* s'additionne à l'acétylène dicarboxylate de méthyle et conduit quantitativement au produit d'addition **5** dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes :

5 F = 189°; RMN ($CDCl_3$) δ 5,87 (H_a, s); 3,82; 3,73; 3,66 (CO_2CH_3, 3 s).

Ce résultat peut sembler *a priori* surprenant, l'ouverture thermique entre les deux carbones cycliques de l'azirine **4** étant en principe interdite par les règles de Woodward-Hoffmann car elle devrait être conrotatoire.

Très récemment des auteurs canadiens [2] ont mis en évidence l'ouverture thermique disrotatoire d'une aziridine.

CONCLUSION. — 1° Ce travail montre que les dérivés indéniques et dihydronaphtaléniques sont de bons modèles pour l'étude théorique actuellement poursuivie de l'induction asymétrique lors de réactions de cycloadditions.

2° Il semble que les aziridines obtenues peuvent donner des ylures d'azométhine par ouverture thermique disrotatoire. Diverses perspectives synthétiques sont ainsi ouvertes que nous cherchons à développer. De plus, ces aziridines semblent de bons modèles pour préciser les influences structurales sur la plus ou moins grande facilité de cette ouverture interdite par les règles de symétrie (possibilité déjà vérifiée d'introduction de substituants divers sur l'azote).

(*) Remise le 12 mars 1979.

[1] J. BOURGOIS, M. BOURGOIS et F. TEXIER, *Bull. Soc. chim., Fr.* 1978, p. 485.
[2] A. C. OEHLSCHLAGER, A. S. YIM et M. M. AKHTAR, *Canad. J. Chem.*, 56, 1978, p. 273.

J. V. et E. C. : *Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté,* 25030 *Besançon Cedex ;*

R. C. : *Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, E.R.A. n°* 389, *Université de Rennes,* 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption du dodécyl sulfate de sodium à l'interface mercure-solution*. Note (*) de **Juan Pedro Trujillo** et **René Bennes**, présentée par Fernand Gallais.

Le comportement du dodécylsulfate de sodium adsorbé sur le mercure a été étudié et les résultats comparés avec les propriétés des micelles existant en solution. Une tentative de détermination de la charge d'une micelle a été faite.

The behaviour of sodium dodecylsulfate adsorbed on mercury has been studied and the results compared with the superficial properties of the micelles of these solutions. It is thus possible to tentatively establish the charge on the micelle.

Les solutions aqueuses de dodécyl-sulfate de sodium (SDS) ont été très étudiées dans la littérature ([1], [2]), surtout en ce qui concerne la formation et les propriétés des micelles. Il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption de ce sel sur le mercure, en particulier pour des concentrations inférieures à la concentration critique micellaire (CMC) qui est de l'ordre de 8.10^{-3} M à 25°C. Les travaux sur le mercure (pour ce type de corps) sont très peu nombreux et très qualitatifs, les excès superficiels n'ayant pu être déduits des mesures de capacité [3].

Ce travail s'inscrit dans un cadre plus général d'étude de couches adsorbées de molécules de tensio-actifs, possédant une chaîne grasse aliphatique ([4], [10]), ainsi que du rôle du champ électrique sur l'orientation et la stabilité de la couche.

On admet généralement que les substances tensioactives s'adsorbent sur le mercure, leur tête polaire tournée vers la solution, donc dans une conformation très analogue à celle rencontrée dans les micelles. Lorsque la molécule organique ne compte pas de fonction susceptible d'avoir une interaction avec le substrat, comme on peut le supposer dans le cas présent, il est possible de considérer celui-ci comme un modèle de surface chargée avec lequel, grâce aux propriétés conductrices et liquides du mercure, on peut étudier plus facilement les forces déterminantes de l'adsorption, notamment les interactions électrostatiques et hydrophobes sur d'autres substrats. Les molécules aliphatiques ont tendance à s'adsorber aux interfaces en partie pour soustraire les chaînes grasses au milieu aqueux avec lequel elles ont des interactions peu favorables. En particulier, sur le mercure, on constate généralement que l'excès superficiel relatif croît avec la longueur de la chaîne, toutes choses étant égales par ailleurs.

Partie expérimentale. — Onze concentrations de SDS encadrant la CMC ont été étudiées à 25°C ± 0,1°C. Les tensions interfaciales (γ) ont été mesurées à l'aide de la technique du temps de goutte [11]. La cellule utilisée était constituée de la manière suivante :

$$\text{Hg} \mid \underset{C_1}{\text{Solution SDS}} \parallel \underset{C_2}{\text{Solution SDS}} \mid \text{KCl } 0,1, \ Hg_2Cl_2 \text{ Hg}$$

comme il a été recommandé par divers auteurs [12] pour travailler à potentiel réversible à l'un des ions constant (E±); ceci est aisément calculable en évaluant le potentiel de la pile avec jonction introduite.

Résultats et interprétation. — Nous nous bornerons à étudier les concentrations inférieures à la CMC puisqu'à partir de cette concentration critique la tension interfaciale mercure-solution devient constante, le potentiel chimique du sel en solution reste désormais invariable.

Les excès superficiels d'anion Γ calculés à partir de la loi de Gibbs :

$$-d\gamma = \sigma_M \, d E_{\mp} + \Gamma_{\mp} \, d\mu_{sel},$$

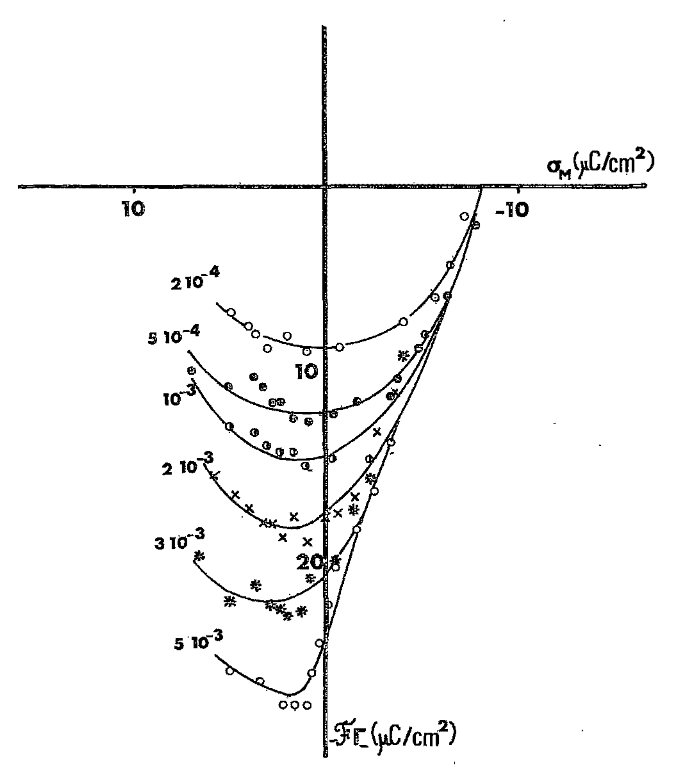
sont donnés sur la figure ci-jointe.

σ_M, charge de l'électrode; $\mu_{sel} = \mu_{sel}^0 + RT \ln a_{\pm}^2$, potentiel chimique du sel.

Les coefficients d'activité du SDS sont inconnus, mais étant donné les faibles concentrations utilisées nous faisons l'approximation

$$d\mu_{sel} \simeq RT\, d\ln c^2.$$

L'examen des courbes d'excès du dodécyl sulfate (DS^-) montre que celui-ci se désorbe complètement vers $\sigma_M = -8\,\mu C/cm^2$. Pour des valeurs de charges de l'électrode plus négatives que cette dernière, la loi de Gouy-Chapman semble respectée.



Variation de la charge due aux anions adsorbés, en fonction de la charge de l'électrode σ_M (où $\mathcal{F}$=le faraday et Γ_- =excès superficiel d'anions en ion-g/cm²).

Par contre, dans le domaine $+8\,\mu C/cm^2 > \sigma_M > -8\,\mu C/cm^2$, les courbes d'excès superficiel relatif d'anions adsorbés passent par un maximum d'adsorption.

La charge de l'électrode à laquelle il se produit varie de $+2\,\mu C/cm^2$ pour la solution 5.10^{-3} M à une valeur extrapolée peu différente de $-2{,}5\,\mu C/cm^2$ à dilution infinie.

Ce comportement rappelle tout à fait celui des molécules neutres ([10], [13]) en présence de NaF 0,1 M, pour lesquelles ce maximum se produit à $\sigma_M = -2{,}5\,\mu C/cm^2$.

Un comportement semblable est trouvé dans le cas de sels d'ammoniums quaternaires symétriques [14] où l'existence de paires d'ions à l'interface a pu être mise en évidence [15]. Il semble donc que le SDS s'adsorberait plutôt sous forme de paires d'ions autrement dit de

SDS en grande partie non dissocié. Le cas des paires d'ions a été envisagé par Hurwitz et coll. [16] de manière théorique en tenant compte de l'effet Wien et de l'effet de saturation diélectrique qui agissent de manière antagoniste.

L'examen des résultats incite à comparer les interactions de l'ion DS^- avec le mercure chargé négativement, avec les micelles dont on a pu déterminer que la charge superficielle est de même signe. Les valeurs de leurs paramètres caractéristiques trouvées dans la littérature sont assez dispersées. Par exemple pour le degré d'association α, on trouve des valeurs comprises entre 0,77 et 0,82 ([17]-[19]) et pour le nombre d'agrégation m des valeurs comprises entre 40 et 80 environ suivant la méthode utilisée [20]. La valeur la plus probable semble se situer autour de 70 ± 10. Quant au rayon de la micelle R, il a été évalué arbitrairement à 16,6 Å en se basant sur la longueur de la chaîne étendue [21]. D'autres auteurs précisent à partir des mesures par rayons X une valeur de 17,8 Å pour le rayon paraffinique et de 24 Å pour le rayon polaire [22].

Compte tenu de la dispersion de ces valeurs, la charge superficielle des micelles ne peut être déterminée avec précision. Les valeurs extrêmes les plus probables correspondant aux données ci-dessus sont $-5{,}3\,\mu C/cm^2$ ($m=60$, $\alpha=0{,}8$, R = 17 Å) et $-9{,}7\,\mu C/cm^{-2}$ ($m=80$, $\alpha=0{,}77$, R = 15,5 Å).

En prenant par exemple les valeurs numériques suivantes : $\alpha=0{,}8$; $m=75$; R = 15,5, on trouve pour la charge superficielle de la micelle environ $-8\,\mu C/cm^2$.

Or, pour une charge σ_M de $-8\,\mu C/cm^2$ sur le mercure, tout le DS^- est désorbé; cela semblerait signifier que, pour une charge plus négative, les forces électrostatiques répulsives entre la charge superficielle du mercure et celle de l'ion DS^-, deviennent supérieures aux forces d'adsorption dues à l'hydrophobicité de la chaîne aliphatique.

Par analogie, dans le cas de la micelle, on peut penser que la charge superficielle prend une valeur qui assure l'équilibre entre les répulsions électrostatiques et les forces attractives tendant à l'incorporation de nouveaux ions DS^-.

On conçoit que cette valeur soit très proche de la charge caractéristique pour le mercure et qu'elle ne lui soit pas forcément égale.

Ces valeurs d'excès superficiel indiquées ici ne sont qu'approchées puisque nous ne connaissons pas le coefficient d'activité moyen du SDS. Cependant, ce coefficient ne peut qu'être inférieur à l'unité et par suite l'excès superficiel relatif calculé est erroné par défaut. La valeur maximale calculée de Γ pour une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ M correspondrait à une aire par molécule d'environ 50 Å², c'est-à-dire proche de celle rencontrée dans les micelles ([28], [29]).

En conclusion, ce travail fait partie d'une étude sur les tensioactifs dans laquelle nous essayons de rattacher le plus étroitement possible leurs propriétés en solution et en surface, dissous dans l'eau ou dans un mélange eau-contensioactif. L'analogie notée ici doit être confirmée en vérifiant si les facteurs qui agissent sur la charge superficielle de la micelle ont le même effet sur la charge caractéristique de désorption à l'électrode.

(*) Remise le 26 février 1979 et acceptée, après révision, le 2 avril 1979.

[1] G. C. KRESHECK in *Water: A Comprehensive Treatrise*, 4, F. FRANKS, éd., Plenum Press, 1975.

[2] K. SHINODA in *Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties*, Academic Press, 1963.

[3] B. I. TAMAMUSHI in *Colloidal Surfactants. Some Physicochemical Properties*, Academic Press, 1963, p. 179.

[4] E. VERDIER, G. H. NAFICY et P. VANEL, *J. Chim. phys.*, 1, 1975, p. 9.

[5] J. PIRO, R. BENNES et E. BOU KARAM, *J. Electroanal. Chem.*, 57, 1974, p. 399.

[6] E. BOU KARAM, R. BENNES et J. PIRO, *J. Chim. phys.*, 1, 1975, p. 9.

[7] E. BOU KARAM, R. BENNES et D. BELLOSTAS, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1977, p. 21.

[8] M. PRIVAT, M. L. KABA, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 479.
[9] P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.*, 87, 1978, p. 119.
[10] A. MAZHAR, R. BENNES, P. VANEL et D. SCHUHMANN, *J. Electroanal. Chem.* (en voie de publication).
[11] E. VERDIER et P. VANEL, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 1412.
[12] P. DELAHAY, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publishers, 2nd Edition, 1966, p. 25.
[13] B. B. DAMASKIN, O. A. PETRII et V. V. BATRATOV, *Adsorption of Organic Compounds on Electrode*, Plenum Press, 1971.
[14] B. B. DAMASKIN, O. A. PETRII et V. V. BATRATOV, *Adsorption of Organic Compounds on Electrode*, Plenum Press, p. 121.
[15] M. HAMDI, R. BENNES, D. SCHUHMANN et P. VANEL, *J. Electroanal. Chem.* (soumis pour publication).
[16] A. JENARD et H. D. HURWITZ, *J. Electroanal. Chem.*, 19, 1968, p. 441.
[17] L. SHEDLOVSKY, C. W. JAKOB et M. B. EPSTEIN, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2075.
[18] T. INGRAM et M. N. JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1969, p. 297.
[19] J. N. PHILIPS et K. I. MYSELS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 325.
[20] E. W. ANACKER, R. M. RUSH et J. S. JOHNSON, *Ibid*, 68, 1964, p. 81.
[21] D. STIGTER, *Ibid*, 68, 1964, p. 3603.
[22] F. REISS-HUSSON et V. LUZZATI, *Ibid.*, 68, 1964, p. 3504.

R. B. : *Groupe de Recherche Physicochimie des Interfaces, C.N.R.S., route de Mende*, B. P. n° 5051, 34033 *Montpellier Cedex.*
J. P. T. : *Universidad de La Laguna, Teneriffe, Espagne.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Contribution à l'étude de l'équilibre conformationnel des solutions aqueuses de fructose par effet Raman-Laser.* Note (*) de **Mohamed Mathlouthi, Claudine Luu** et **Dang-Vinh Luu,** présentée par Alfred Kastler.

L'attribution des fréquences du spectre du fructose en solution aqueuse, que nous proposons, nous permet de distinguer les vibrations du cycle furannique de celles du cycle pyrannique. Il est, en effet, connu que l'isomérisation du fructose dans l'eau aboutit à un équilibre entre les cycles à 5 et 6 membres.

Les proportions de fructopyrannose et de fructofurannose que nous trouvons par cette méthode sont en accord avec celles trouvées par d'autres techniques.

The assignment of frequencies of fructose spectrum in aqueous solution that we propose, permits us to distinguish between the vibrations of furanic and pyranic cycles. It is well known that the ring isomerism of fructose in water leads to an equilibrium between 5 and 6 membered forms.

Proportions of fructopyranose and fructofuranose found by this technique agree with those found by other techniques.

INTRODUCTION. — L'étude par effet Raman laser des hexoses cycliques est de plus en plus fréquente ([1]-[5]). Mais, dans aucune de ces publications, il n'est fait mention de la possibilité de distinguer la forme des cycles furannose et pyrannose.

Les travaux antérieurs utilisant soit la technique RMN ([6]-[9]), soit la chromatographie ([10]-[11]), montrent qu'il existe un équilibre conformationnel entre les différentes formes d'isomères. Les proportions de cycle en 6 ou pyrannose et cycle en 5 ou furannose données dans la littérature sont respectivement de 54 à 76 % et de 46 à 20 %. Nous nous proposons dans cet article de donner une attribution des fréquences caractéristiques de chaque cycle existant dans la solution aqueuse de fructose et ensuite de vérifier cette proportion d'équilibre fournie par les autres techniques.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

MATÉRIEL ET MÉTHODE. — Les spectres Raman Laser sont obtenus avec le spectromètre à double monochromateur mixte (un réseau holographique et un réseau plan gravé de 1 200 traits/mm) équipé d'un Laser à argon ionisé type 165 de « Spectra Physics ».

Les échantillons sont préparés par la dissolution de β-D-fructopyrannose cristallisé (produit « Merck ») dans l'eau distillée, puis les solutions sont filtrées sur membrane « Millipore » et les concentrations allant de 5 à 80 % contrôlées à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

Le domaine d'enregistrement des spectres Raman est situé entre 100 et 1 700 cm^{-1}.

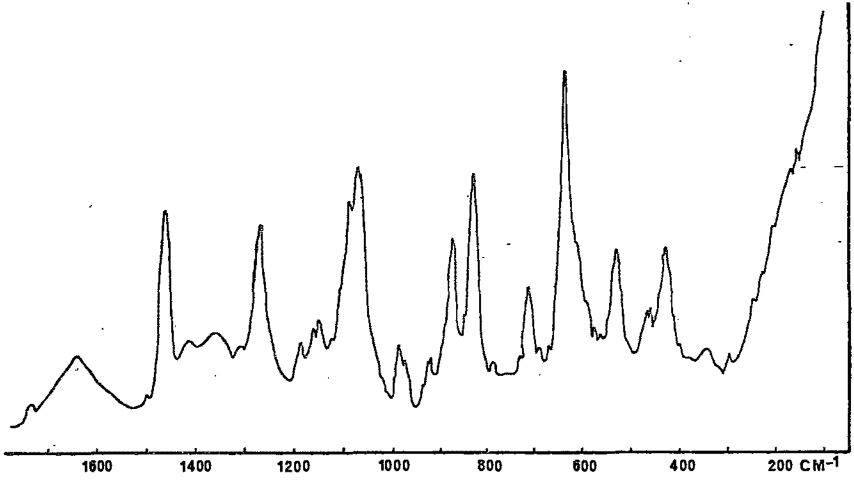
Le tableau n° 1 résume à titre d'exemple les fréquences expérimentales de la solution aqueuse de 20 % en concentration pondérale ainsi que leur attribution proposée appuyée sur des études comparatives avec les autres sucres ([1]-[5], [12]) et sur les propriétés physicochimiques des solutions de fructose ([7]-[11]).

DISCUSSION. — La fréquence 1 460 cm^{-1} est attribuée à la déformation angulaire plane de CH_2, ce qui est en accord avec les résultats de Vasko ([1], [2]) et She [4] obtenus sur le glucose. On remarque que cette fréquence reste inchangée lorsque la concentration des solutions de fructose varie, alors que nous observons un déplacement de cette fréquence avec la concentration dans les solutions de glucose et de saccharose. Ceci pourrait provenir de l'affinité particulière de fructose à l'égard de l'eau. Cet état d'association est l'objet de la prochaine publication.

Les fréquences 1 376 et 1 266 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la vibration de balancement perpendiculaire (wagging) et à la torsion (twisting) de CH_2.

Ces attributions sont en accord avec les attributions proposées par Snyder et Schatschneider [13] et Tadokoro [14] pour les produits semblables.

Dans la région des fréquences allant de 1 000 à 1 200 cm^{-1}, nous pouvons trouver les modes de vibration de valence de C — O et de déformation de (COH). Les vibrations de CO et de COH des groupements CHO et CH_2OH situé à l'extérieur du cycle peuvent être perturbées par la formation des liaisons hydrogène. Leur comportement en fonction des



Spectre Raman de la solution aqueuse de fructose à 20 %.

concentrations nous conduit à les attribuer respectivement aux fréquences 1 086 et 1 068 cm^{-1}, tandis que les fréquences 1 186 et 1 150 peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de valence de (C — O) dans les cycles furannique et pyrannique. Comme l'intensité de la raie Raman est proportionnelle à la quantité pondérale, le rapport d'intensité I(1 186)/I(1 150) donne approximativement les proportions pondérales de ces deux cycles :

$$\text{proportion de cycle furannique} = \frac{I(1\,186)}{I(1\,186)+I(1\,150)} = \frac{19}{46} \# 41\ \%,$$

$$\text{proportion de cycle pyrannique} = \frac{I(1\,150)}{I(1\,186)+(1\,150)} = \frac{27}{46} \# 59\ \%.$$

Ceci semble en bon accord avec les autres résultats annoncés précédemment. La fréquence 922 cm^{-1} en accord avec Vasko ([1]-[2]) peut être attribuée à la déformation en dehors du plan de C — H.

Les vibrations situées à 874 cm^{-1} et 826 cm^{-1}, fortement polarisées, pourraient être attribuées respectivement à la vibration de valence (C — C) dans le furannose et dans le pyrannose.

Le rapport des intensités de ces deux vibrations, caractéristiques de chacun des deux cycles, devrait si l'attribution est correcte nous permettre de retrouver les proportions de furannose et de pyrannose.

TABLEAU

ν(cm^{-1})	I	ρ	Attributions
1 640	17	0,52	δ(H_2O)
1 460	65	0,69	δ(CH_2)
1 376	29	0,35	W(CH_2)
1 266	59	0,67	τ(CH_2)
1 186	19	0,67	ν(C−O)f
1 150	27	0,66	ν(C−O)p
1 086	76	0,47	δ(COH)
1 068	84	0,36	ν(C−O)h. c.
986	24	0,57	δ(C−H)p.
922	16	0,64	δ(C−H)f.
874	54	0,10	ν(C−C)f.
826	78	0,12	ν(C−C)p.
712	33	0,12	δ(CCO)f.
636	100*	0,20	δ(CCO)h. c.
530	41	0,46	δ(CCO)p.
460	23	0,42	δ(CCC)f.
428	41	0,43	δ(CCC)p.
344	12	0,25	δ(COC)

f, furannose; p, pyrannose; h. c., hors cycle. ρ, facteur de dépolarisation; I, intensité relative; *, référence.

En effet nous trouvons

$$\begin{cases} I(874)/I(874)+I(826)=54/132 \sim 41\ \%, \\ I(826)/I(874)+I(826)=78/132 \sim 59\ \%. \end{cases}$$

Ces proportions sont identiques aux valeurs obtenues sur C−O et assez proches des résultats déjà cités ([6]-[9]). Remarquons que dans notre attribution, les fréquences correspondant au cycle furannique sont plus élevées que celles du cycle pyrannique. Ceci semble être en bonne concordance avec les données des rayons X et de la diffraction des électrons ([16], [17]) qui montrent qu'avec les distances C−C presque toutes égales à 1,52 Å, le cycle furannique est plus compact, tandis que dans le cycle pyrannique les distances C−C s'échelonnent de 1,49 à 1,54 Å. Au cycle furannique plus compact correspond un état énergétique plus élevé [16]. Les fréquences inférieures à 700 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation du squelette ([2], [4], [5]). Le pic le plus intense du spectre du fructose à 636 cm^{-1} pourrait être attribué à la déformation de CCO avec O situé à l'extérieur du cycle; il existe, en effet, 12 angles CCO dont 10 sont en dehors du cycle. Les fréquences 530 et 712 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations de déformation CCO à l'intérieur du cycle, du pyrannose et du furannose. Avec les intensités I(712)=33 et I(530)=40, on détermine la proportion de furannose égale à 33/74 ~ 45 % et la proportion de pyrannose égale à 41/74 ~ 55 %. Ces proportions sont encore assez voisines des valeurs trouvées précédemment. La fréquence de la déformation CCC du cycle furannique serait 460 cm^{-1} et celle du cycle pyrannique serait 428 cm^{-1} car le rapport des intensités de ces deux vibrations reste sensiblement dans le même ordre de grandeur des proportions de fructofurannose et de fructopyrannose.

Enfin la fréquence 344 cm^{-1}, assez intense dans le spectre du saccharose [12], pourrait être attribuée à la déformation de COC dans les deux cycles.

CONCLUSION. — L'étude par effet Raman-Laser des solutions aqueuses du fructose montre qu'il existe un équilibre conformationnel d'isomères dont la proportion serait définie à peu près par 41 % de cycle furannique et 59 % de cycle pyrannique et que le cycle furannique possède des valeurs de fréquence plus élevées. La concordance de ces résultats avec ceux trouvés par d'autres méthodes nous semble très satisfaisante. Cette étude constitue le point de départ de l'étude de l'état d'association du fructose avec de l'eau, qui conditionne pour une bonne part les propriétés particulières de ce sucre que l'on retrouve dans la plupart des liquides biologiques.

(*) Remise le 26 mars 1979.

[1] P. D. VASKO, J. BLACKWELL et F. L. KOENIG, *Carbohyd. Res.*, 19, 1971, p. 297.

[2] P. D. VASKO, J. BLACKWELL et F. L. KOENIG, *Carbohyd. Res.*, 23, 1972, p. 407.

[3] J. J. CAEL, J. L. KOENIG et J. BLACKWELL, *Carbohyd. Res.*, 32, 1974, p. 79.

[4] C. Y. SHE, N. D. DINH et A. T. TU, *Biochem. Biophys. Acta*, 372, 1974, p. 345.

[5] V. V. SIVCHICK et R. G. ZHBANKOV, *Z. Prik. Specktros.*, 27, n° 5, 1977, p. 853.

[6] M. PERLIN, *Adv. Carbohyd. Chem.*, 32, 1973, p. 39.

[7] D. DODDRELL et A. ALLERHAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, (11), 1971, p. 2777.

[8] W. FUNCKE et A. KLEMER, *Carbohyd. Res.*, 50, n° 9, 1976, p. 13.

[9] T. A. W. KOERNER, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 82, (4), 1978, p. 1273-1278.

[10] R. S. SCHALLENBERGER, *Adv. Carbohyd. Chem.*, 32, 1973, p. 256.

[11] E. O. FARHOUDI et W. MANCH, Forshungsber. Inst. Zuckerind, Berlin, 1976.

[12] M. MATHLOUTHI et D. V. LUU, 1979 (à paraître).

[13] R. G. SNYDER et J. H. SCHATSCHNEIDER, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 853.

[14] H. TADOKORO, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1434.

[15] R. T. BORILEY, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 91.

[16] G. M. BROWN et H. A. LEVY, *Science*, 141, 1963, p. 921.

[17] KANTERS et coll., *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 665.

Laboratoire de Spectroscopie Raman,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de dérivés indéniques et dihydronaphtaléniques avec le diazométhane.* Note (*) de **Joël Vebrel, Ernest Cerutti** et **Robert Carrié**, présentée par Henri Normant.

L'activité dipolarophile des composés **1** et **2** est étudiée. Lorsque R^1 ou R^2 ou $R^3 \neq H$, une induction asymétrique est mise en évidence lors des réactions de cycloadditions.

The dipolarophilic activity of compounds **1** *and* **2** *is studied. When* R^1 *or* R^2 *or* $R^3 \neq H$ *an asymmetric induction is observed during the cycloaddition reactions.*

Les dérivés indéniques et dihydronaphtaléniques convenablement substitués semblent des composés modèles intéressants pour une étude expérimentale et théorique de l'induction asymétrique lors de réactions de cycloaddition dipolaire-1.3.

Dans ce but, l'addition du diazométhane aux composés **1** et **2** [1] a été effectuée à 0° dans l'éther.

1 *a*, $A = CO_2CH_3$, $B = R^1 = H$; *b*, $A = H$; $B = CO_2CH_3$, $R^1 = H$; *c*, $A = CO_2CH_3$; $B = H$, $R^1 = CH_3$; *d*, $A = CO_2CH_3$; $B = H$, $R^1 = CH(CH_3)_2$.

2 *a*, $R^2 = R^3 = H$; *b*, $R^2 = CH_3$; $R^3 = H$; *c*, $R^2 = H$, $R^3 = CH_3$.

1° Avec les dipolarophiles **1** *a* et **2** *a*, on obtient les pyrazolines **3** et **4** dont la thermolyse (xylène bouillant) conduit exclusivement aux oléfines méthylées **5** et **6**.

3, $n = 1$, F = 82°;
4, $n = 2$, huile.

5, $n = 1$, F = 68°;
6, $n = 2$, huile.

Les caractéristiques RMN ($CDCl_3$) essentielles de ces composés sont les suivantes [$\delta.10^6$/TMS, J (Hz)].

Pyrazolines, protons 3 et 4 (système ABX) **3** : $\delta_A = 4{,}66$; $\delta_B = 4{,}94$; $\delta_X = 3{,}42$ (d, d); $J_{AB} = 17{,}5$; $J_{AX} = 8{,}0$; $J_{BX} = 2{,}0$. **4** : $\delta_A = 4{,}36$ (d, d); $\delta_B = 5{,}00$ (d, d); $\delta_X = 3{,}56$ (d, d); $J_{AB} = 17{,}0$; $J_{AX} = 4{,}6$; $J_{BX} = 9{,}4$.

Oléfines méthylées δ_{CH_3-C} : 2,50 (t, $^5J = 2{,}4$) pour **5**; 2,40 (t, $^5J = 2{,}5$) pour **6**.

5 est également identifié par comparaison avec un échantillon authentique [2].

Le diazométhane s'additionne à l'indène **1** *b* beaucoup plus rapidement. La pyrazoline **7** est obtenue, sa thermolyse conduit quantitativement aux composés **8** et **9**.

7 **8** (36 %) **9** (64 %)

RMN ($CDCl_3$) 7 : CH_2 du cycle pyrazoline (système AB couplé avec un proton) $\delta_A = 5{,}00$; $\delta_B = 4{,}30$; $J_{AB} = 17{,}5$; $J_{AX} = 8{,}7$; $J_{BX} = 4{,}7$. **8** : $\delta_{CH_3-C} = 2{,}39$ (s). **9** : protons cyclopropaniques : 0,70 (dd, J = 5,4 et 3,9); 1,99 (dd, J = 8,7 et 3,9), pas de signaux attribuables à un méthyle lié à un carbone sp^2.

On ne retrouve pas l'anomalie observée lors de la cycloaddition d'un ylure d'azométhine à **1** *b* [3]. Avec le diazométhane, l'extrémité nucléophile du dipôle se lie bien au carbone le plus électrophile du dipolarophile.

2° Lors de l'addition du diazométhane aux indènes **1** *c* et **1** *d* on observe une induction asymétrique nettement plus marquée lorsque la taille de R^1 augmente.

10 : *c*, $R^1 = CH_3$ (70 %); **11** : *c*, $R^1 = CH_3$ (30 %).
d, $R^1 = CH(CH_3)_2$ (~ 100 %).

Les caractéristiques RMN ($CDCl_3$) essentielles des composés **10** et **11** figurent au tableau I.

TABLEAU I

	Protons 3 et 4 (ABX)						R^1 (CH_3)
	δ_A	δ_B	δ	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}	δ
10 *c*......	4,62	4,98	([a])	17,2	7,2	1,8	1,74 (d)
11 *c*......	([b])	([b])	([b])	([b])	([b])	([b])	1,40 (d)
10 *d*......	5,00	4,56	3,83	16,6	2,6	6,3	0,50 (d) et 1,19 (d)

([a]) Partiellement masqué par le signal du groupement CO_2CH_3. ([b]) **11** *c* n'est pas séparé du mélange réactionnel. L'analyse du système ABX correspondant est hasardeuse.

L'addition de quelques gouttes d'acide trifluoroacétique au mélange de **10** *a* et **11** *a* conduit après 6 h au mélange des pyrazolines-2 **12** (70 %) et **13** (30 %) facile à caractériser à l'aide de la RMN ($CDCl_3$). **12** : 4,80 (d, H_a, J = 2 Hz); 6,96 (d, H_b, J = 2 Hz);

1,37 (d, CH_3—C, J = 7 Hz). **13** : 4,92 (d, H_a, J = 2 Hz); 6,96 (d, H_b, J = 2 Hz); 1,12 (d, CH_3—C, J = 7 Hz).

12 **13**

Dans l'attente de confirmation expérimentale, il semble logique de supposer que R^1 et CO_2CH_3 sont en *cis* pour l'isomère majoritaire, le dipôle approchant le dipolarophile du côté le moins encombré.

L'activité dipolarophile décroît dans l'ordre **1** *a* > **1** *c* ≫ **1** *d* et reflète l'effet stérique du substituant R^1.

Dans l'éther à 0° en présence de 10 équivalents de CH_2N_2 la réaction est totale avec **1** *a* après 5 jours de réaction. Au bout de 8 jours, dans les mêmes conditions, **1** *c* a complètement réagi mais seulement 64 % de **1** *d* sont transformés.

3° A partir de **2** *b* et **2** *c* la formation des pyrazolines **14** et **15** est pratiquement exclusive (> 95 % à la précision de la RMN).

14 **15**

Les caractéristiques RMN (C_6D_6) de ces composés sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

	Protons 3 et 4 (ABX)						R^1 ou $R^2 = CH_3$
	δ_A	δ_B	δ_X	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}	δ
14.......	4,80	4,40	3,69 d, d	17,3	8,7	4,2	0,98 (d)
15.......	4,80	4,14	3,58 d, d	17,8	9,6	4,8	1,04 (d)

La disposition relative de R^1 ou $R^2 = CH_3$ et de CO_2CH_3 est attribuée de la même manière que précédemment (composés **10** et **11**).

Les épimères au niveau du carbone portant le méthyle des pyrazolines **14** et **15** (respectivement **16** et **17** avec CH_3 et CO_2CH_3 en *trans*) sont obtenus en très petites quantités comme le laisse penser l'existence de doublets de très faible intensité à δ : $1,52.10^{-6}$ (**16**) et $1,05.10^{-6}$ (**17**).

CONCLUSION. — La substitution des méthoxycarbonyl indènes entraîne une induction asymétrique qui augmente avec la taille du substituant alors que corrélativement la réactivité diminue.

Cette induction asymétrique est beaucoup plus marquée avec les méthoxycarbonyl dihydronaphtalènes. Contrairement à ce qui était attendu, elle ne semble pas dépendre de la position β ou γ du substituant méthyle par rapport au groupement ester.

Nous poursuivons actuellement l'étude théorique et expérimentale de ces réactions.

(*) Remise le 19 mars 1979.

[1] La synthèse de ces composés fera l'objet d'une prochaine publication.

[2] J. Vebrel, B. Laude et E. Cerutti, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 87.

[3] J. Vebrel, E. Cerutti et R. Carrié, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 351.

J. V. : *Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Franche-Comté*, 25030 *Besançon Cedex;*

R. C. : *Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, E.R.A. n° 389, Université de Rennes*, 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de la répartition des constituants d'un système acéto-aqueux divariant. Application à la déshydratation d'échantillons entomologiques*. Note (*) de **Jean-Georges Pointel** et **Philippe Lagrange**, présentée par Marc Julia.

Les auteurs expliquent par les lois de la thermodynamique une nouvelle technique de déshydratation d'échantillons entomologiques à l'aide de l'acétone. Ce procédé est basé sur le « piégeage » par l'eau de l'acétone en phase gazeuse. Il permet l'enrichissement progressif de la phase aqueuse qui dépasse, à la fin de l'opération, 70 % en volume d'acétone.

Using the laws of thermodynamics, the authors explain a new technique for dehydration of entomological samples using acetone. This process is based on the "trapping" of gaseous acetone by water. It allows progressive enriching of the aqueous phase which at the end of the operation can exceed 70 % in volume of acetone.

L'examen d'échantillons entomologiques au microscope électronique à balayage nécessite très généralement leur déshydratation préalable. Si cette opération n'est pas menée progressivement, lorsqu'il s'agit d'insectes peu sclérotinisés, elle risque de provoquer des déformations ultérieures, préjudiciables à la qualité des observations.

Lors de l'étude de l'appareil génital externe des mâles de Trichogrammes (*Hymenoptera* : *Trichogrammatidae*) menée par l'un d'entre nous [1], une technique simple a été mise au point. Celle-ci permet effectivement, sans à-coup et avec des manipulations réduites, de déshydrater des insectes fragiles ou des larves, sans apporter de modifications à leur morphologie.

Le principe en est le suivant :

— Les insectes vivants sont tués en les précipitant dans un petit bécher, contenant de l'eau à 70-80°C, qui est ensuite placé dans une enceinte hermétique — un dessiccateur par exemple — dans laquelle de l'acétone liquide a été préalablement projetée.

— L'eau « piège » les vapeurs d'acétone. Les insectes, à l'origine dans l'eau, se retrouvent, 24 à 48 h après, dans une solution dont la teneur en acétone dépasse 70 % en volume.

— Quelques manipulations permettent ensuite d'éliminer l'eau résiduelle.

Nous nous proposons d'expliquer le principe de cette technique en l'envisageant sous son aspect thermodynamique.

Pour cela, nous considérerons une enceinte hermétiquement close renfermant initialement, d'une part, une atmosphère d'air et d'acétone sous une pression partielle égale à sa tension de vapeur saturante, à la température de l'expérience et, d'autre part, une phase liquide constituée d'eau pure, placée dans un petit bécher.

Ce système, hors d'équilibre, va évoluer au cours du temps vers un état tel que son enthalpie libre soit minimale. L'eau et l'acétone étant miscibles en toute proportion, les phases liquide et gazeuse vont échanger entre elles de la matière, de sorte que le partage de l'eau et de l'acétone entre les deux phases soit tel que l'enthalpie libre molaire partielle de chaque constituant ait la même valeur dans chaque phase.

A l'équilibre, deux phases seront en présence :

— l'une liquide : eau + acétone;

— l'autre gazeuse : eau + acétone + air.

L'air n'intervenant pas, il s'agit d'un système divariant comportant deux phases et deux constituants indépendants. Ainsi, lorsque l'on fixe le rapport eau/acétone et la température du système, celui-ci est thermodynamiquement défini dans son ensemble.

Le calcul qui suit a pour objet de déterminer la répartition des deux constituants entre les deux phases, une fois l'équilibre atteint, connaissant les quantités d'eau et d'acétone introduites dans l'enceinte.

Nous adopterons les notations suivantes :

N_1, nombre de moles d'eau introduites dans l'enceinte;

N_2, nombre de moles d'acétone introduites dans l'enceinte;

N_1^l, nombre de moles d'eau dans la phase liquide, à l'équilibre;

N_2^l, nombre de moles d'acétone dans la phase gazeuse, à l'équilibre;

N_1^v, nombre de moles d'eau dans la phase gazeuse, à l'équilibre;

N_2^v, nombre de moles d'acétone dans la phase gazeuse, à l'équilibre;

V, volume de l'enceinte;

T, température du système;

P_1^0, pression de vapeur saturante de l'eau, à la température T;

P_2^0, pression de vapeur saturante de l'acétone, à la température T;

p_1, pression partielle de l'eau dans la phase gazeuse;

p_2, pression partielle de l'acétone dans la phase gazeuse;

γ_1, coefficient d'activité de l'eau dans la solution;

γ_2, coefficient d'activité de l'acétone dans la solution;

x, titre molaire de l'eau dans la phase liquide;

y, titre molaire de l'eau dans la phase gazeuse (sans tenir compte de l'air);

α, volatilité relative du système eau-acétone$=(P_2^0/P_1^0).(\gamma_2/\gamma_1)$;

$\beta = V/(R.T)$ avec R : constante des gaz parfaits.

Les grandeurs connues sont les suivantes : $N_1, N_2, V, T, P_1^0, P_2^0, \alpha, \beta, \gamma_1$ et γ_2 (γ_1 et γ_2 sont deux fonctions connues de x).

Les grandeurs que l'on va déterminer sont les suivantes : N_1^l, N_2^l, N_1^v, N_2^v, x, y, p_1 et p_2.

Il s'agit d'établir huit équations qui vont permettre le calcul de ces huit inconnues :

— conservation de la matière :

$$N_1 = N_1^l + N_1^v, \tag{1}$$

$$N_2 = N_2^l + N_2^v; \tag{2}$$

— définition des titres molaires :

$$x = \frac{N_1^l}{N_1^l + N_2^l}, \tag{3}$$

$$y = \frac{N_1^v}{N_1^v + N_2^v}; \tag{4}$$

— loi de Dalton :

$$p_1 = \frac{N_1^v}{\beta}, \tag{5}$$

$$p_2 = \frac{N_2^v}{\beta}; \tag{6}$$

— expression de l'équilibre liquide-vapeur (minimum de l'enthalpie libre du système) :

$$p_1 = \gamma_1 x P_1^0, \tag{7}$$

$$p_2 = \gamma_2 (1-x) P_2^0. \tag{8}$$

Afin de simplifier l'écriture, nous posons : $X = N_1^v$.

X est alors solution de l'équation du second degré suivante :

$$(1-\alpha)X^2-\{N_1+N_2-\beta(\gamma_2 P_2^0-\gamma_1 P_1^0)\}X+\beta N_1 \gamma_1 P_1^0=0.$$

Soit :

$$X=\frac{N_1+N_2-\beta(\gamma_2 P_2^0-\gamma_1 P_1^0)-\sqrt{(N_1+N_2-\beta(\gamma_2 P_2^0-\gamma_1 P_1^0))^2-4(1-\alpha)\beta N_1 \gamma_1 P_1^0}}{2(1-\alpha)}.$$

Les titres molaires en eau du liquide et du gaz s'expriment simplement à partir de X :

$$x=\frac{N_1-X}{N_1-X+N_2-\gamma_2 P_2^0(\beta-X/(\gamma_1 P_1^0))},$$

$$y=\frac{X}{X+\gamma_2 P_2^0(\beta-X/(\gamma_1 P_1^0))}.$$

Pour illustrer ce résultat, nous déterminons, sur un exemple numérique, la répartition eau-acétone entre les deux phases contenues dans une enceinte close.

On introduit donc, dans un dessiccateur saturé en vapeurs d'acétone, un petit bécher contenant 1 cm^3 d'eau liquide. Nous supposons le volume de l'enceinte égal à 4,5 l et la température du système à 27°C (300 K).

Les valeurs numériques sont les suivantes :

$$N_1=5{,}56.10^{-2}\ \text{mole},\qquad V=4{,}5.10^{-3}\ m^3,$$
$$N_2=6{,}02.10^{-2}\ \text{mole},\qquad T=300\ K,$$
$$P_1^0=3{,}60.10^3\ \text{Pa [2]},\qquad \alpha=9{,}27.\gamma_2/\gamma_1,$$
$$P_2^0=3{,}33.10^4\ \text{Pa [2]},\qquad \beta=1{,}80.10^{-6}\ \text{mole/Pa}.$$

Pour une température donnée, les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 sont des fonctions du titre molaire x; leurs expressions sont fournies par les formules de van Laar [3] :

$$\log_{10}\gamma_1=\frac{0{,}8660\,(1-x)^2}{(0{,}1612\,x+1)^2},\qquad \log_{10}\gamma_2=\frac{0{,}7458\,x^2}{(0{,}1388\,x+0{,}8612)^2}.$$

En partant de $\gamma_1=\gamma_2=1$ et par un calcul itératif, il est possible de résoudre l'équation précédente :

$$\gamma_1=1{,}104,\qquad \gamma_2=2{,}820,$$
$$X=5{,}33.10^{-3}\ \text{mole},\qquad x=0{,}75,\qquad y=0{,}11.$$

Ainsi, la phase liquide présente la composition suivante :

— en moles : 75 % d'eau et 25 % d'acétone;

— en volume : 42 % d'eau et 58 % d'acétone.

On peut calculer que 9,5 % de l'eau s'est vaporisée, tandis que 29 % de l'acétone s'est condensée.

Dans la pratique, l'acétone est toujours versée en excès dans l'enceinte, car il reste des gouttelettes de liquide sur les parois. Cependant, l'expérience montre que l'échange liquide-vapeur a toujours lieu au niveau du bécher contenant initialement l'eau pure. Il en résulte que la phase liquide est encore plus riche en acétone que ce que prévoit le calcul, et atteint fréquemment des teneurs en acétone supérieures à 70 % en volume.

L'établissement d'un tel équilibre thermodynamique est suffisamment lent pour que le passage de l'eau pure à une solution riche en acétone soit très progressif : malgré sa fragilité, l'échantillon déshydraté n'est pas altéré.

Cette technique a été mise au point en entomologie. Il semble que son champ d'application devrait pouvoir s'étendre à d'autres disciplines sans exclure des utilisations industrielles.

(*) Remise le 9 avril 1979.

[1] J.-G. POINTEL, *Ann. Zool. Ecol. anim.*, 9, (2), 1977, p. 319-342.
[2] *Handbook of Chemistry and Physics*, C.R.C. Press, 54e éd., 1973-1974, p. D 159, D 164, F 213.
[3] E. HALA, I. WICHTERLE, J. POLAK et T. BOUBLIK, *Vapour Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*, London, 1968, p. 230.

J.-G. P. : *Station de Zoologie, Centre national de Recherches agronomiques, I.N.R.A.*, 78000 *Versailles.*
P. L. : *Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Université de Nancy-I*, Case officielle 140, 54037 Nancy Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité du pentanol en phases volumiques, partage et tensioactivité.* Note (*) de **Daniel Mari** et **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga,** présentée par Georges Champetier.

On trouve une relation entre le coefficient de partage du pentanol et l'abaissement de la tension interfaciale pour le système dodécane, solution aqueuse, pentanol. Des mesures de coefficients de partage, de tensions interfaciales et spectroscopiques infrarouges sont effectuées pour vérifier cette relation.

The relationship between the distribution coefficient of pentanol and the interfacial tension for the system dodecane, aqueous solution, pentanol is deduced. Studies of the distribution coefficient, of the interfacial tension, and of infra-red spectra are performed to verify the relation.

Introduction. — L'adsorption des alcools et du pentanol en particulier a fait l'objet de nombreuses études dans le passé ([1]-[4]). Notre travail a été motivé par son rôle comme coagent dans la formation des microémulsions, systèmes eau-huile-surfactant-coagent [5].

Outre l'intérêt que présente la connaissance du coefficient de partage pour celles-ci et pour les diagrammes de phases ternaires, l'étude du coefficient de partage en fonction de la composition du système permet d'obtenir le coefficient d'activité du pentanol et son effet sur l'abaissement de la tension interfaciale.

Expérimentation. — *Systèmes étudiés.* — 1° tampon phosphate (NaH_2PO_4-NaOH, pH=7,5, $(Na^+)=6{,}6.10^{-3}$ M) +pentanol;

2° (tampon phosphate, dodécane)+pentanol. La température est maintenue à 22°C.

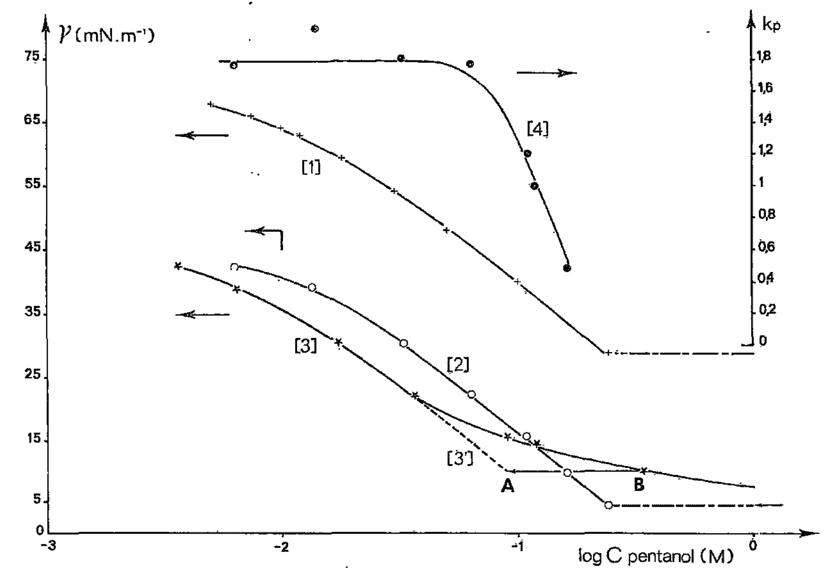
Procédés. — I. Les solutions sont obtenues rapidement en agitant aux ultra-sons. Les tensions superficielles sont mesurées par la méthode de Wilhelmy, à l'aide d'une lame de platine dépolie avec une précision de $\pm 0{,}5$ $mN.m^{-1}$, à l'abri de l'évaporation du pentanol [6].

II. Deux volumes égaux (environ 15 cm^3) de solution de pentanol dans le dodécane et de tampon sont abandonnés jusqu'à l'obtention de l'équilibre de partage. Celui-ci est contrôlé par des mesures de tensions interfaciales en fonction du temps et à l'abri de l'évaporation. La phase dodécane est alors enlevée soigneusement et on mesure la tension superficielle de la phase inférieure (aqueuse). A l'aide de la courbe obtenue pour le système (courbe 1), on déduit la concentration du pentanol dans la phase aqueuse. Si l'on admet que le dodécane ne contamine pas cette phase [7], on peut estimer par différence la concentration d'équilibre du pentanol dans le dodécane et déduire le coefficient de partage du pentanol. Des spectres d'absorption infrarouge de la phase dodécane-pentanol prééquilibrée avec la phase aqueuse sont tracés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer » à double faisceau, modèle 457, pour des solutions à fortes concentrations de pentanol dans le dodécane ($>10^{-1}$ M).

Résultats. — Les résultats des mesures de la tension superficielle et de la tension interfaciale sont respectivement représentés sur la courbe 1, et les courbes 2 et 3 de la figure. La saturation de la phase aqueuse est atteinte pour $2{,}4.10^{-1}$ M en pentanol. Les valeurs du coefficient de partition, k_p, sont représentées par la courbe 4. Aux faibles teneurs en alcool on trouve $k_p=1{,}8$ soit une énergie libre de transfert égale à 340 cal.mole^{-1}. Les spectres infrarouges ont fourni des résultats qualitatifs qui permettent de détecter des associations moléculaires, et de confirmer les concentrations d'équilibre obtenues ci-dessus.

INTERPRÉTATION. — Les courbes (3) et (4) de la figure présentent des allures particulières à partir respectivement de concentrations égales environ à 3.10^{-2} M dans le dodécane ou 6.10^{-2} M dans le tampon.

Soient a_j^α, x_j^α, f_j^α, les activités, titres molaires et coefficients d'activité des trois constituants $j \equiv a$, E, D, soient l'alcool, l'eau et le dodécane, dans les phases α où $\alpha \equiv$ D ou E. Soient γ_i la tension interfaciale, Γ_j l'excès, μ_j le potentiel chimique, k et k_p les coefficients de partage thermodynamique et expérimental.



Tensions interfaciales et coefficient de partage en fonction de la concentration du pentanol. Courbe 1 : variation de la tension superficielle du système (tampon, pentanol) en fonction de la concentration du pentanol dans la phase aqueuse. Le trait discontinu représente la tension minimale (saturation). Courbe 2 : variation de la tension interfaciale du système (tampon, dodécane, pentanol) en fonction de la concentration du pentanol dans la phase aqueuse. Le trait discontinu représente la tension interfaciale minimale (saturation). Courbe 3 : variation de la tension interfaciale du système (tampon, dodécane, pentanol) en fonction de la concentration du pentanol dans le dodécane. BA représente le passage de la concentration à l'activité du pentanol dans le dodécane (courbe 3'). Courbe 4 : variation du coefficient de partage $k_p = C_a^E / C_a^D$ (avec C, a, E et D respectivement les concentrations, le pentanol, et les phases, aqueuse et organique) en fonction de la concentration de l'alcool dans la phase aqueuse.

La relation entre k et k_p est donnée par :

$$k = k_p \frac{f_a^E}{f_a^D}. \tag{1}$$

Compte tenu de l'équation de Gibbs pour l'interface et les deux relations de Gibbs-Duhem pour chaque phase volumique, on déduit à l'équilibre de partage, et pour un γ_i donné, la relation suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \left[\frac{d\gamma_i}{d \ln x_a^E}\right]_{T,P} &= -\Gamma_a^{ED} \left[\frac{d\mu_a}{d \ln x_a^E}\right]_{T,P}, \\ \left[\frac{d\gamma_i}{d \ln x_a^D}\right]_{T,P} &= -\Gamma_a^{ED} \left[\frac{d\mu_a}{d \ln x_a^D}\right]_{T,P}. \end{aligned} \right. \tag{2}$$

où

$$\Gamma_a^{ED} = \left[\Gamma_a - \Gamma_d \frac{x_a^D}{x_D^D} - \Gamma_\alpha \frac{x_a^E}{x_E^E} \right]_{T,P},$$

soit :

$$\left[\frac{(d\gamma_i/d\ln x_a^E) - (d\gamma_i/d\ln x_a^D)}{d\gamma_i/d\ln x_a^E} \right] = -\frac{d\ln k_p}{d\ln x_a^D}. \quad (3)$$

Lorsque x_a^D ou $x_a^E \to 0$ on a simultanément

$$\frac{d\ln k_p}{d\ln x_a^D} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\gamma_i}{d\ln x_a^E} = \frac{d\gamma_i}{d\ln x_a^D},$$

et les courbes de γ en fonction de ln x_a^E ou de ln x_a^D deviennent parallèles. Ce résultat correspond à des coefficients d'activité de l'alcool f_a^D et f_a^E proches de l'unité ou constants pour des concentrations inférieures à 3.10^{-2} M dans le dodécane. Si on admet de plus que dans l'eau le coefficient d'activité est voisin de 1 on déduit à partir de la courbe [4] de la figure les valeurs de f_a^D (tableau). Ces valeurs peuvent être très faibles. Elles démontrent l'existence d'associations moléculaires dans le dodécane et confirment les observations spectroscopiques [8]. Ces associations sont responsables de la forme en S de la courbe [3] pour un γ_i donné. En multipliant la concentration C_a^D par le coefficient d'activité correspondant, on déduit l'activité a_a^D de l'alcool. On obtient le tracé 3' de la figure. Cette courbe et la courbe [2] sont parallèles conformément à [3].

TABLEAU

Coefficient de partage et d'activité du pentanol pour diverses compositions

C_a^E(M)	C_a^D(M)	k_p	f_a^D	a_a^D(M)
$1,1.10^{-1}$	$0,92.10^{-1}$	1,2	0,66	$0,6\ .10^{-1}$
$1,2.10^{-1}$	$1,2\ .10^{-1}$	1	0,55	$0,66.10^{-1}$
$1,4.10^{-1}$	$1,75.10^{-1}$	0,8	0,44	$0,77.10^{-1}$
$1,6.10^{-1}$	$3,4\ .10^{-1}$	0,47	0,26	$0,88.10^{-1}$

La concentration d'alcool, soit C_a dans les phases eau et dodécane, soient C_a^E et C_a^D. Coefficient de partage k_p. Coefficient d'activité, et activité du pentanol dans la phase dodécane, soient respectivement f_a^D et a_a^D.

CONCLUSION. — L'étude parallèle du partage de l'alcool et des tensions interfaciales a mis en évidence l'association moléculaire de l'alcool dans la phase dodécane et l'influence de celle-ci sur les propriétés volumiques et interfaciales.

La « Société nationale ELF-Aquitaine » a apporté son aide à l'un des auteurs (D.M.).

(*) Remise le 29 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 9 avril 1979.

[1] A. FRUMKIN, *Z. Physikal. Chem.*, 109, 1924, p. 34; 111, 1924, p. 190.
[2] J. T. DAVIES et E. K. RIDEAL, *Interfacial Phenomena*, 2nd édition, Academic Press, N.Y., 1961, p. 154-216.
[3] J. H. CLINT, J.-M. CORKILL, J. F. GOODMAN et J. R. TATE, *J. Colloid Interface Sc.*, 28, n° 3/4, 1968, p. 522.
[4] R. AVEYARD et D. A. HAYDON, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, University Press, Cambridge, 1973, p. 103-108.
[5] E. SJOEBLOM et S. FRIBERG, *J. Colloid Interface Sc.*, 67, n° 1, 1978, p. 16.
[6] J. R. HOMMELEN, *Bull. Soc. chim. belges*, 66, 1957, p. 476.
[7] J. T. DAVIES et D. A. HAYDON, *Second Congress of Surface Activity*, London, EK404, 1957.
[8] I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Thermodynamique chimique*, Liège, Desoer, 1950, p. 434-461.

Laboratoire de Physicochimie des Surfaces et des Membranes, C.N.R.S., U.E.R. biomédicale 81,
45, *rue des Saints-Pères*, 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés cycliques et réactions d'annélation.* Note (*) de **Elias Elkik, Rachel Dahan** et **Andrée Pariier**, présentée par Henri Normant.

Cette Note décrit la C-alkylation des méthyl-2 cyclopentane (ou cyclohexane) diones-1.3 par les cétones fluorovinyliques $R-CO-CF=CH_2$ (R = alkyle, aryle ou aralkyle) et leurs réactions d'annélation.

This Note describes C-alkylations of 2-methyl cyclopentane (or cyclohexane) 1,3-diones with fluoro vinyl-ketones $R-CO-CF=CH_2$ (R = alkyle, aryle or aralkyle) and their annelation reactions.

Cette Note s'inscrit dans le cadre d'une étude sur la fluoroalkylation de dérivés β-dicarbonylés par des esters [1] ou des cétones [2] fluorés en vue de la synthèse de fluoro-11 stéroïdes. Elle concerne plus particulièrement la synthèse de dérivés apparentés à la fluoro-11 œstrone, mais plus simples, et qui nous ont servi à la mise au point des conditions expérimentales.

Si plusieurs voies d'accès à l'œstrone, par synthèse totale, sont décrites dans la littérature, elles comportent, le plus souvent, quelques réactions difficilement adaptables en série fluorée.

Ce travail était en cours lorsque nous avons appris qu'un de nos collègues projetait l'étude de la fluoroalkylation des mêmes β-dicétones cycliques que nous par la méthyl α-fluorovinyl cétone. Il ne semble pas qu'il ait réussi avec la méthyl-2 cyclopentanedione-1.3 [3]. De toutes façons, un cétol tel que **5**, avec R' = H, ne nous paraît pas devoir se prêter facilement à une alkylation en α' de F, en vue de l'adjonction d'autres cycles.

La méthode que nous avons adoptée comporte comme point de départ les cétones α-fluoro β-chlorées **1** et leurs dérivés α-fluoro vinyliques **2**, dont nous avons indiqué un mode de préparation général [2] :

$$EtO-CO-CHF-CH_2Cl + RMgX \rightarrow \underset{\mathbf{1}}{R-CO-CHF-CH_2Cl} \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{R-CO-CF=CH_2}$$

2 + **3** (cycloalcanedione, $(CH_2)_n$) → **4** (tricétone fluorée, F, R', $(CH_2)_n$) → **5** (cétol, F, R', OH, $(CH_2)_n$)

avec $n = 1$ ou 2; $R = R'-CH_2$ ou $R = Ph$.

L'alkylation des cycloalcanediones **3**, suivant une technique voisine de celle décrite par [4] nous a conduits aux tricétones fluorées **4**, puis aux cétols cyclisés. *A priori,* cette cyclisation peut se faire de deux manières différentes suivant que le carbanion intermédiaire se forme ([5], [6]) :

(*a*) en α du carbonyle de la chaîne latérale, ce qui conduit aux cétols **5**, que nous avons effectivement observés dans tous les cas où $R = R'-CH_2$;

6 (F, R', OH, $(CH_2)_n$)

(*b*) en α d'un carbonyle du cycle, ce qui fournit les cétols **6**, que nous avons isolés dans le cas où R = Ph, ou seulement identifiés par RMN pour quelques exemples où R = R′—CH_2 (dans cétones **2** ou **4**).

Mode opératoire général. — La réaction de fluoroalkylation des méthyl-2 cyclopentane (ou cyclohexane) diones-1.3 a été effectuée dans l'acétate d'éthyle, en présence de triéthylamine, à reflux, jusqu'à disparition des dicétones **3**, peu solubles (environ 3 h).

En arrêtant la réaction à ce stade, les tricétones **4** peuvent être isolées, des produits de polymérisation de **2**, par distillation. Ces cétones se présentent comme des liquides très visqueux et, en fait, la distillation ne conduit jamais à un palier net. Aussi les températures que nous indiquons dans le tableau ne doivent être considérées que comme des valeurs approximatives.

Tableau

Tricétones **4** *et cétols* **5** *et* **6**

N° ([a])	R ou (R′)	É/0,1 ou (F) ([b])	Rdt (%)	δ_{H_α} ([c])	$\Phi = -\delta_F$	$J_{H_\beta - F}$	$J_{H_{\beta'} - F}$
4.1 *a*	Et	110	60	4,86	187,78	19,5	22,5
4.1 *b*	*n*-Bu	130	60	4,82	187,31	20,5	23,5
4.1 *c*	*n*-Pentyle	140	65	4,82	187,63	20,5	23
4.1 *d*	Ph	(58-9)	50	5,82	185,62	21	26
4.1 *e*	Ph $(CH_2)_3$	160	85	4,84	187,26	20	22,5
4.2 *a*	Et	110	65	4,85	188	16,5	22,5
4.2 *b*	*n*-Bu	130	65	5,06	187,77	16,5	23,5
4.2 *c*	*n*-Pentyle	150	60	4,81	187,62	16,5	24
4.2 *e*	Ph $(CH_2)_3$	160	98	4,82	187,88	17	21,5
5.1 *a*	(Me)	(117-18)	60 ([d])	5,36	191,25	3	13
5.1 *b*	(*n*-Pr)	–	([e])	–	190,22	3,5	13,5
5.1 *c*	(*n*-Bu)	–	([e])	5,39	190	3	13
5.1 *e*	(Ph $(CH_2)_2$)	(128-29)	85	4,88	190,36	3	13
5.2 *a*	(Me)	(179-80)	65	5,12	189,60	2,5	14
5.2 *b*	(*n*-Pr)	(159-60)	65	5,12	189,20	2	13
5.2 *c*	(*n*-Bu)	(109-10)	50	5,13	189,60	2,5	14
5.2 *e*	(Ph $(CH_2)_2$)	(153-54)	85	5,13	189,2	2	14
6.1 *a*	Et	([d])	–	–	196	4	10
6.1 *b*	*n*-Bu	([e])	–	–	194,5	4	10
6.1 *c*	*n*-Pentyle	([e])	–	–	196,5	4	10
6.2 *d*	Ph	(127-28)	85	5,92	194,28	6	15

([a]) Le 2e chiffre du numéro correspond à la valeur de *n*. ([b]) Voir remarque à : Mode opératoire général. ([c]) Solvant général en RMN : acétone-d_6 + TMS (H) et + $CFCl_3$ (F). D'autres valeurs de δ et J, qui sont très voisines l'une de l'autre pour des produits d'une même série, sont indiquées dans le texte. ([d]) Le (F) et le rendement correspondent au mélange de **5.1** *a* + **6.1** *a* (60/40), non séparés. ([e]) Rendements très faibles, mélange de **5** + **6**.

En prolongeant la durée du chauffage à reflux pendant 8 h, on obtient les produits de cyclisation **5** ou **6**.

La cyclisation en cétols **5** se fait en général avec plus de facilité à partir de la cyclohexanedione : **5.2**, qu'à partir de la cyclopentanedione : **5.1**, sauf pour R = Ph $(CH_2)_3$ où les rendements, dans nos conditions opératoires habituelles, sont identiques. Nous n'avons pas observé dans cette réaction de produits de déshydratation de **5**.

La cyclisation en cétols **6** a été observée lorsque R = Ph (où elle est seule possible) et, également, à partir de la cyclopentanedione lorsque R est un groupement purement aliphatique. Dans les autres cas, seule la formation de cétols **5** a été obtenue.

Ces produits ont été identifiés par leurs spectres de masse, infrarouges et de RMN, H et F (et C-13, pour quelques exemples). Dans la partie RMN du tableau nous n'avons indiqué que les valeurs relativement variables d'un produit à l'autre, en omettant celles qui sont pratiquement identiques, tout au moins à l'intérieur d'une même série. Il en est ainsi pour $J_{H_\alpha - F}$ qui est égal à (ou très voisin de) 50 Hz dans tous les cas (α et β par rapport à C=O). $J_{H_\alpha - H_\beta}$ et $J_{H_\alpha - H_{\beta'}}$ sont constants à l'intérieur d'une même série, soit respectivement : 9 et 6 Hz pour les tricétones **4**; 12 et 7 Hz pour les cétols **5**.

5.*n*.*e*

Les réactions de fermeture du cycle B pour **5.1** *e* et **5.2** *e* (R'' = H), ainsi que les réactions d'annélation de la cétone **2** dans laquelle R = *m*–MeO–C_6H_4–$(CH_2)_3$, et que nous avons déjà préparée, seront décrites ultérieurement.

La D.G.R.S.T. nous a apporté une aide matérielle depuis 1974 pour l'exécution de ces travaux.

(*) Remise le 12 mars 1979.

[1] E. Elkik, A. Parlier et R. Dahan, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 337.
[2] E. Elkik, R. Dahan et A. Parlier, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 353.
[3] H. Molines et C. Wakselman, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2099.
[4] G. Bauduin, H. Christol et Y. Pietrasanta, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 359.
[5] W. S. Johnson, J. J. Korst, R. A. Clément et J. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, p. 614.
[6] T. A. Spencer, H. S. Neel et D. C. Ward, *J. Org. Chem.*, 1966, 31, p. 434.

Laboratoire de Chimie de l'École normale supérieure,
24, *rue Lhomond*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phosphoimidazoliums. Nouveaux intermédiaires de synthèse.*
Note (*) de **Pierre-Étienne Chabrier, Nguyen Hoang Phuong, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier,** présentée par Henri Normant.

L'action d'un dérivé N-alcoylé de l'imidazole sur un chlorure d'acide disubstitué du phosphore tétracoordonné, en milieu anhydre, conduit à un « phosphoimidazolium ». Ces composés, d'accès facile, constituent de nouveaux intermédiaires de synthèse à partir desquels les auteurs préparent les dérivés monosubstitués des acides du phosphore tétracoordonné et les anhydrides P_1, P_2 disubstitués de ces mêmes acides.

A phosphoimidazolium is obtained by action of an N-alkyl imidazole derivative on a disubstituted acid chloride of tetracoordinated phosphorus, in anhydrous conditions. From these compounds, which are easy to prepare and constitute new synthesis intermediates, authors prepare monosubstituted derivatives and P_1, P_2 disubstituted anhydrides of tetracoordinated phosphorus acids.

Quelques combinaisons d'acides du phosphore tétracoordonné et de l'imidazole ou de ses dérivés sont connues et utilisées en synthèse.

En 1956, Rosenberg et coll. ([1], [2]) préconisent l'emploi de N-N'-diphosphoryl-imidazole (DPI) (I) comme agent de phosphorylation sélective de composés aminés en milieu aqueux basique. Plus récemment, Vilkas et coll. [3] ont décrit une nouvelle méthode de phosphorylation d'amines au moyen des sels de N-phosphoryl-N'-méthyl-imidazole (PMI) (II).

(I) (II)

PHOSPHOIMIDAZOLIUMS. — Lorsque l'on fait réagir en milieu anhydre (benzène, acétonitrile) et en proportions sensiblement équimoléculaires un chlorure d'acides du phosphore tétracoordonné (III) sur un dérivé N-alcoylé de l'imidazole (IV), on obtient peu à peu un précipité de phosphoimidazolium (V) formé selon l'équation :

(III) (IV) (V)

Ce type de composé (V), à caractère de sel interne, n'a pas été décrit jusqu'ici. Cette réaction, dont les rendements dépassent généralement 75 %, s'effectue vraisemblablement en deux étapes, une phosphorylation, suivie d'une déalkylation. Elle est d'autant plus rapide que le poids moléculaire du radical R est plus petit. Dans la pratique, R peut varier de C_1 à C_4 en série aliphatique.

La vitesse de formation du phosphoimidazolium varie également avec la nature de A. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, pour $R=CH_3$, la réaction de formation de (V) s'effectue en quelques minutes lorsque $A=OCH_3$ et en quelques jours lorsque A est un radical aminé morpholino par exemple.

La structure des composés (V) a été fixée par leur analyse spectrographique confirmée par l'analyse élémentaire.

Le tableau I présente quelques composés préparés.

TABLEAU I

A	Y	R_1	R_2	F°	Rdt (%)
CH_3O	O	CH_3	H	125	75
CH_3O	S	CH_3	H	130	80
CH_3S	O	CH_3	H	126	80
CH_3S	S	CH_3	H	112-113	75
CH_3O	O	CH_3	CH_3	95	75
C_2H_5O	O	$CH_2C_6H_5$	H	129	60
$CH_3OC(=O)CH_2$	O	CH_3	H	133	67
morpholino (O⟨ ⟩N–)	O	CH_3	H	124	75

PROPRIÉTÉS. — Les phosphoimidazoliums, par suite de la délocalisation de la charge positive, sont relativement stables et peuvent être conservés à l'abri de l'humidité. Ils s'hydrolysent plus ou moins rapidement selon leur structure, suivant l'équation :

(V) + OH_2 ⟶ $A-P(Y)(OH)_2$ (VI) + imidazole (NR_1)

Si l'hydrolyse est faite en présence de soude, on isole très facilement le sel disodique. Le tableau II présente quelques composés préparés par cette méthode.

TABLEAU II

$A-P(O)(ONa)_2$

A	Rdt (%)	A	Rdt (%)
CH_3O	95	$(CH_3)_2CHNH$	50
C_2H_5O	90	C_6H_5NH	70
n-C_3H_7O	95	$C_6H_5CH(CH_3)NH$	60
n-C_4H_9O	95	CH_3OCOCH_2NH	50

Les phosphoimidazoliums réagissent facilement dans l'acétone anhydre, en milieu neutre ou alcalin avec les dérivés monosubstitués d'acides du phosphore tétracoordonné (VII) pour conduire, avec de bons rendements, aux anhydrides P_1, P_2 disubstitués (VIII) :

a) (V) + (VII) $M^{\oplus}M^{\oplus}$ ⟶ (VIII) $M^{\oplus}M^{\oplus}$

Cette réaction (*a*) peut être rapprochée de celle décrite par Chambers et Khorana [4] (*b*), qui conduit également aux anhydrides (VIII) :

b) (IX) + B–P(O)(OH)₂ ⟶ $M^{\oplus}NH^{\oplus}$ R_1 R_2

Cependant, la réaction (*b*) nécessite la protonation de l'azote et doit être effectuée en milieu acide alors que la réaction (*a*) se fait en une seule étape en milieu neutre ou alcalin. Selon les cas, les phosphoimidazoliums (V) se préparent plus facilement ou moins facilement que les phosphoramides (IX) de Chambers et Khorana, ce qui rend les techniques (*a*) et (*b*) complémentaires.

Le tableau III présente quelques anhydrides préparés par la méthode (*a*).

TABLEAU III

Y	A	B	M^+	Rdt (%)
O	CH_3CH_2O	p-$NO_2C_6H_4O$	Ca	70
O	$ClCH_2CH_2O$	C_6H_5	2 Na	70
O	$CH_3CH_2CH_2CH_2O$	p-ClC_6H_4O	2 Na	80
O	$CH_2=CH-CH_2O$	p-$MeOC_6H_4O$	2 Na	60
O	CH_3	C_6H_5	2 Na	80
O	CH_3	ClC_6H_4O	2 Na	85
O	CH_3	p-$NO_2C_6H_4O$	2 Na	85
O	CH_3O	$NaOCOCH_2$	2 Na	85
S	$CH_3CH_2CH_2O$	$NaOCOCH_2$	2 Na	70

La structure et la pureté des composés (VIII) ont été déterminées par RMN protonique, infrarouge, chromatographie en couches minces et analyse élémentaire.

(*) Remise le 26 mars 1979.

[1] T. Rathlev et Th. Rosenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 319.
[2] Th. Rosenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 105, 1964, p. 315.
[3] E. Janysel, M. Wakselman et M. Vilkas, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3533-3536.
[4] R. W. Chambers et H. G. Khorana, *Chem. Ind.*, 1956, p. 1022.

Laboratoire de Chimie Organique du Phosphore, Centre Marcel Delépine, C.N.R.S., D.R.E.T., 1, rue Haute, 45045 Orléans Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone* ^{13}C *de l'éméricide, un antibiotique ionophore.* Note (*) de **Jean-Yves Lallemand, Christian Le Cocq, Véronique Michon, Christiane Derouet** et **Renée C. Rao**, présentée par Marc Julia.

L'attribution complète du spectre de RMN ^{13}C *du sel de sodium de l'éméricide, un antibiotique ionophore voisin de la monensine, est réalisée grâce à l'utilisation du découplage proton-carbone* ^{13}C*, sélectif et hors résonance à faible puissance.*

Complete ^{13}C *spectrum assignment of emericide, an ionophore antibiotic of the monensine series, based on* ^{1}H-^{13}C *selective- and low-power off-resonance decoupling.*

INTRODUCTION. — A ce jour, l'interprétation complète des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du carbone ^{13}C (RMN ^{13}C) de composés très complexes a été menée à bien soit par l'étude d'une série importante de produits voisins ([1], [2]), soit par incorporation de précurseurs marqués en carbone ^{13}C sur un ou plusieurs carbones [3].

Dans la série des antibiotiques ionophores voisins de la monensine [4], la deuxième méthode a été utilisée pour interpréter le spectre RMN ^{13}C de la salinomycine et du lasalocide [5]. Pour ce dernier composé, nous avons également montré que l'étude de différents sels (Tl^{+} et Cu^{++}) permettait d'obtenir une interprétation quasi complète du spectre [6].

Nous montrons dans cette Note que l'utilisation des techniques de découplage sélectif et de découplage hors résonance ^{1}H-^{13}C à faible puissance sur un appareil à haut champ magnétique permettent également d'interpréter les spectres RMN ^{13}C de composés complexes dont les spectres RMN ^{1}H sont interprétés. Nous présentons les résultats obtenus sur l'éméricide ($C_{44}H_{76}O_{14}$) (*fig.* 1) dont l'attribution des spectres RMN ^{1}H à 250 MHz de différents dérivés avait pu auparavant être menée à bien [7].

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES. — Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre RMN « Cameca » 250 MHz équipé de la transformation de Fourier pour l'étude du ^{1}H et du ^{13}C.

Pour les expériences de découplage sélectif et hors résonance, la puissance du découpleur a été maintenue constante et correspondait à une valeur $\gamma H_2/2\Pi \sim 350$ Hz obtenue par atténuation d'un facteur de 30 dB environ de la puissance habituellement utilisée lors d'expériences de découplage par bruit.

La constitution d'un graphique expérimental représentant la variation de la constante de couplage apparente en fonction de la différence entre la fréquence du découpleur et la fréquence de résonance du ou des proton (s) porté (s) par le carbone étudié (*fig.* 2) est très utile. Son utilisation permet de trouver, avec une précision de 20 Hz environ, la position d'un ou plusieurs protons portés par un carbone [8].

INTERPRÉTATION DU SPECTRE RMN ^{13}C DU SEL DE SODIUM DE L'ÉMÉRICIDE. — Les résultats sont rassemblés sur la figure 1.

Les deux signaux apparaissant à 180,3 et $106{,}5 . 10^{-6}$ sont attribués sans difficultés aux carbones C-1 et C-13.

Deux autres carbones portant deux atomes d'oxygène mais pas de proton donnent des pics à $99{,}8 . 10^{-6}$ (C-3) et $98{,}2 . 10^{-6}$ (C-29), mais ne peuvent pas être différenciés avec certitude par les expériences de découplage sélectif. Il en est de même pour C-16 et C-20 respectivement

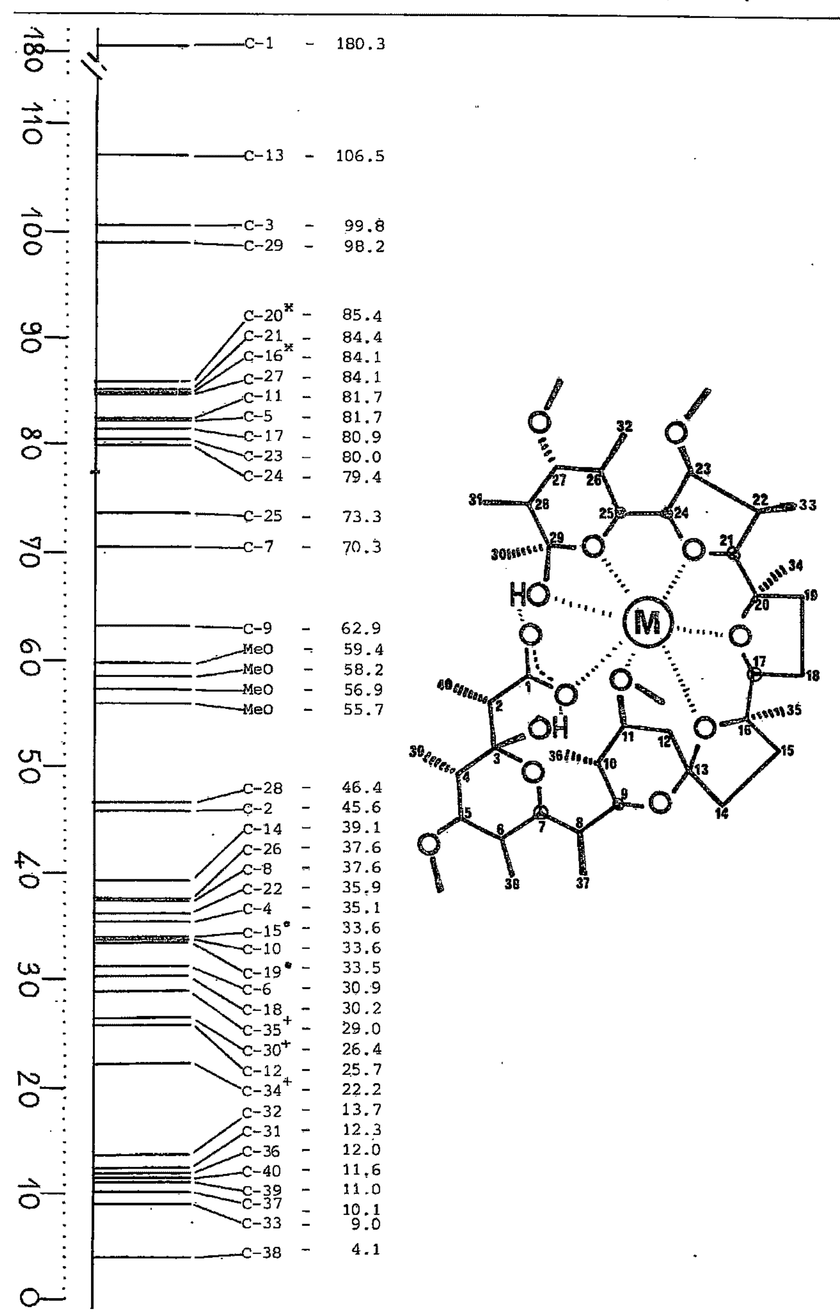


Fig. 1. — Interprétation du spectre de RMN ^{13}C du sel de sodium de l'éméricide ($CDCl_3$). M = Na^+. Déplacements chimiques en parties par millions (10^{-6}) par rapport au TMS. Les attributions des signaux marqués °, +, peuvent être permutées.

attribués à 85,6 et $84{,}1.10^{-6}$. La monensine possède également deux carbones du même type qui apparaissent à 85,7 et $85{,}1.10^{-6}$.

Les carbones C-5, C-7, C-9, C-11, C-17, C-21, C-23, C-24, C-25 et C-27 portant des protons bien différenciés et identifiés avec certitude sur le spectre ^{1}H ont pu être attribués facilement. Il faut remarquer le déplacement assez important de C-9 vers les champs forts, ce qui correspond à l'existence de « deux effets γ » importants dus à la présence en C-11 et C-13 d'oxygènes en position axiale.

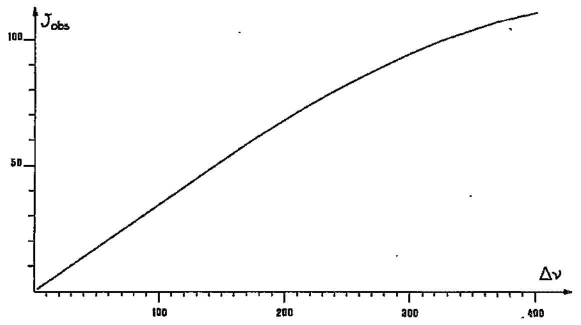


Fig. 2. — Courbe de variation de la constante de couplage observée J_{obs} (Hz) en fonction de l'écart $\Delta\nu$ (Hz) entre la fréquence d'irradiation ^{1}H et celle du proton porté par le carbone étudié.

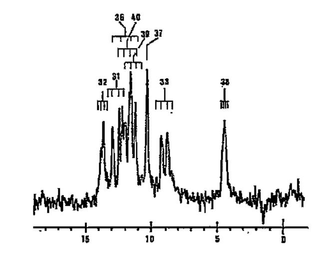


Fig. 3. — Spectre de RMN ^{13}C à 62,86 MHz du sel de sodium de l'éméricide (solvant C_6D_6, région des méthyles) dans des conditions de découplage à faible puissance à $1{,}08.10^{-6}$.

Il n'est pas possible d'attribuer individuellement les résonances des groupes méthoxyle C-41, C-42, C-43 et C-44 apparaissant entre 59,4 et $55{,}7.10^{-6}$. Cependant les expériences de découplage sélectif permettent d'établir la correspondance entre les résonances observées en RMN ^{1}H et en RMN ^{13}C.

C-2, C-28, C-22 et C-6 sont attribués sans difficultés par découplage sélectif ^{1}H-^{13}C. L'interprétation des signaux donnés par C-4, C-6, C-8, C-10 et C-26 n'a pu être menée à bien que par une étude très minutieuse de la variation de la constante de couplage ^{1}H-^{13}C apparente obtenue par découplage hors résonance à faible puissance constante et à fréquence variable. Le diagramme de la figure 2 est très utile pour cette étude.

Lors de ces expériences de découplage à faible puissance, les carbones méthyléniques donnent toujours des signaux complexes. En effet, en raison du grand nombre de carbones asymétriques présents dans l'éméricide, deux protons portés par un même carbone n'ont pas en général le même déplacement chimique et donc ne donnent pas les mêmes constantes de

couplage apparentes. Nous avons cependant pu attribuer les résonances des carbones C-12, et C-18 portant des protons identifiés. C-15 et C-19, dont les environnements sont très voisins, sont attribués aux deux signaux presque confondus apparaissant à 33,6 et $33{,}5 . 10^{-6}$, et C-18 au carbone méthylénique sortant au champ le plus fort : $30{,}2 . 10^{-6}$.

L'attribution des signaux des trois méthyles angulaires C-30, C-34 et C-35 relève des mêmes remarques que celle des groupes méthoxyle.

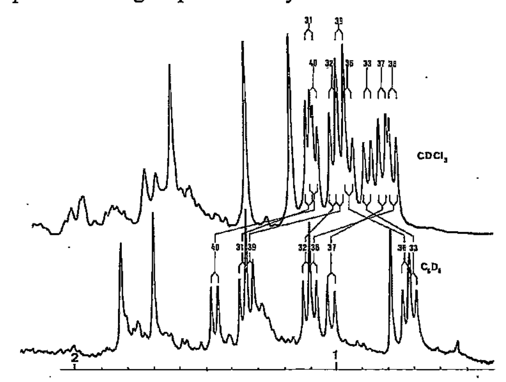


Fig. 4. — Spectres de RMN ^{1}H à 250 MHz (région des méthyles) du sel de sodium de l'éméricide en solution dans $CDCl_3$ et C_6D_6.

Les résonances des huit carbones de méthyle restant ont été attribuées par découplages successifs sur des solutions du sel de sodium de l'éméricide dans le chloroforme, dans le benzène et dans un mélange chloroforme/benzène (*fig.* 3); l'attribution des résonances des spectres des protons correspondants (*fig.* 4) a été effectuée en suivant le déplacement du signal de chaque méthyle par addition progressive de benzène dans du chloroforme, puis du chloroforme dans du benzène.

La discussion de la valeur des déplacements chimiques observés et de leur variation avec la nature de l'ion complexé fera l'objet d'une prochaine publication [9].

La Société « Rhône Poulenc Industries » a fourni aux auteurs les différents sels de l'éméricide et de la monensine, et leur a apporté le soutien financier qui a permis la réalisation de ce travail.

(*) Remise le 29 janvier 1979 et acceptée, après révision, le 2 avril 1979.

[1] H. Eggert et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 3788.

[2] D. E. Dorman et J. W. Paschal, *Org. Magn. Res.*, 1976, p. 413.

[3] D. E. Dorman, J. W. Paschal, W. M. Nakatsukasa, L. L. Hughstep et N. Neuss, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 2625.

[4] P. G. Gertenbach et A. J. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 4738.

[5] (*a*) H. Seto, Y. Miyazaki, K. Fujita et N. Otake, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2417; (*b*) H. Seto, J. W. Westley et R. G. Pitcher, *J. Antibiotics*, 1978, p. 289.

[6] J.-Y. Lallemand et V. Michon, *J. Chem. Res.*, (S), 1978, p. 162.

[7] N. A. Rodios et M. J. O. Anteunis, *Bull. Soc. chim. belges*, 87, 1978, p. 447.

[8] La variation de la valeur des constantes de couplage réelles $^{1}J_{^{13}C-H}$ avec les substituants portés par un carbone n'a que très peu de répercussion sur la valeur des constantes réduites observées. Le graphique de la figure 2 peut être utilisé pour tous les carbones CH, CH_2 ou CH_3 ne portant pas d'atome d'oxygène.

[9] J.-Y. Lallemand, manuscrit en préparation.

Laboratoire de Chimie de l'École normale supérieure,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur le rendement quantique de la photoréduction de l'acétophénone par le toluène et le métaxylène.* Note (*) de **Jean-Claude Negrel**, présentée par Georges Champetier.

Un appareillage pour la mesure des rendements quantiques en fonction de la température a été construit. Le rendement quantique des réactions considérées dépend de la température; on note d'abord une augmentation quasi linéaire, puis une nette diminution à partir d'un certain niveau qui varie avec les hydrocarbures. Ces résultats montrent que le mécanisme de la photoréduction est complexe et qu'il y a compétition entre plusieurs processus.

We constructed a special apparatus for quantum yield measurements at variable cell temperatures. The quantum yield varies significantly with temperature, first we note a linear increase then a net decrease; this at a temperature which varies with hydrocarbons. These results may reflect competitives processes for the photoreduction of excited acetophenone.

Nous avions montré [1] que la température avait une influence marquée sur les proportions et les quantités de produits formés au cours de la réaction photochimique de l'acétophénone avec l'éthyl benzène. Ceci nous a amené à effectuer des mesures de rendement quantique en fonction de la température.

Pour cela nous avons construit un ensemble d'irradiation et de mesure constitué par une lanterne, un monochromateur, une cellule actinométrique et une cellule réactionnelle à température variable.

La lanterne, usinée dans un cylindre en aluminium de 200 mm de diamètre, comprend la fixation réglable de la lampe, un dispositif de ventilation et les éléments optiques. Le flux de 50 000 lu émis par la lampe « Osram HBO » de 1 000 W est transformé en un faisceau sensiblement parallèle par un miroir aluminé de 180 mm de diamètre placé derrière la lampe et par un condenseur à lentilles de silice de 50 mm de diamètre situé devant la lampe; miroir et condenseur sont réglables.

Un tube en aluminium assure la jonction entre la lanterne et la boîte du monochromateur qui comprend un réseau « Jobin Yvon » de 110 × 110 mm à 1 200 traits/mm blazé à 250 nm, monté sur une platine dont la rotation est contrôlée par une commande micrométrique. Un tube de 2,5 m et de 160 mm de diamètre dont la paroi est absorbante relie le monochromateur à la boîte contenant les cellules.

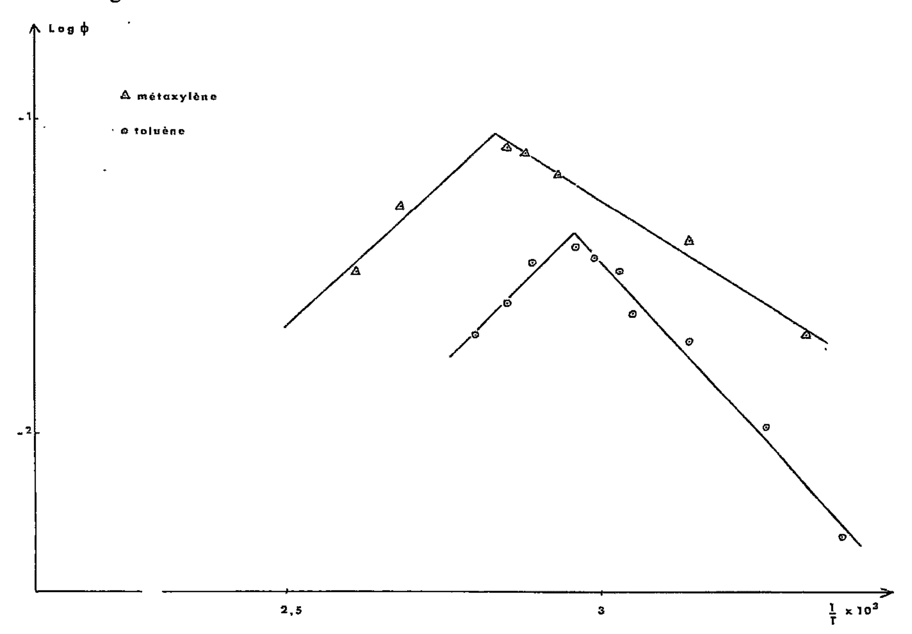
La réaction photochimique s'effectue dans une cellule cylindrique de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur dont la face arrière est munie d'un échangeur de température dans lequel circule le fluide d'un bain thermorégularisé. La cellule actinométrique isolée thermiquement de la précédente et placée perpendiculairement est cylindrique et de 70 ml de volume; une fraction du faisceau incident y est envoyé à l'aide d'un miroir aluminé. Un volet commandé de l'extérieur permet l'exposition au rayonnement pendant une fraction du temps de la réaction. Les températures sont prises en divers points par des thermocouples étalonnés.

L'ensemble de l'installation est étanche à la lumière externe, la boîte contenant les cellules est amovible; elle doit être ouverte en chambre noire.

Le rayonnement ultraviolet issu de cet ensemble est analysé à l'aide d'un monochromateur « Jobin Yvon Georgie », d'une photodiode « RCA 935 » et d'un picoampèremètre « PA 15 ». Le flux lumineux arrivant sur les cellules est de l'ordre de $2,3 . 10^{17}$ quantas/s à 313 nm.

Le rendement quantique de disparition de l'acétophénone a été mesuré dans un intervalle de température allant de 23 à 83°C pour la réaction avec le toluène et de 25 à 110°C pour la réaction avec le métaxylène. Ces réactions avaient déjà fait l'objet d'études, notamment par

Giering, Berger et Steel [2] et Wagner et Leavitt [3]. Les solutions d'acétophénone 0,1 M dans les hydrocarbures ont été dégazées par trois cycles de pompage sous $0{,}5.10^{-3}$ atm en milieu rigide. Les transferts des solutions dans la cellule ont été effectués sous azote.



La durée moyenne d'exposition au rayonnement ultraviolet de 313 nm est de 15 mn. Le dosage de la quantité d'acétophénone disparue, de l'ordre de 5 %, a été effectué par chromatographie en phase vapeur avec étalonnage interne et par spectrographie ultraviolette.

TABLEAU I

Température (°C)	23	33	45	54,5	57	61	64,5	72,5	78	83
φ.	0,1	0,14	0,18	0,20	0,23	0,24	0,25	0,23	0,20	0,18

TABLEAU II

Température (°C)	25	45	68	74,5	78	99,5	110
φ.	0,18	0,25	0,30	0,33	0,34	0,28	0,22

Pour les mesures actinométriques nous avons employé la méthode de Hatchard-Parker [4] modifiée ([5], [6]) qui utilise le ferrioxalate de potassium. Ces mesures ont été recommencées pour chacune des températures considérées. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II respectivement pour les réactions avec le toluène et le métaxylène.

Pour le calcul des rendements quantiques nous avons tenu compte de l'échauffement de la solution actinométrique, environ 15° au-dessus de la température ambiante, et de la présence à 366 nm de quelques pour-cent de lumière non absorbée.

A titre de vérification, le rendement quantique de réactions déjà connues a été redéterminé et nous avons par exemple trouvé 0,41 au lieu de 0,39 annoncé par Cohen et Green [12] pour la photoréduction de l'acétophénone 0,1 M par l'alpha benzylamine.

Nous avions vu [1] pour une réaction semblable, que la proportion de dimère obtenu à partir de l'acétophénone est faible avec les concentrations utilisées.

Les valeurs des rendements quantiques obtenues montrent une évolution parallèle pour les deux réactions. La dépendance du rendement quantique vis-à-vis de la température avait déjà été signalée pour diverses réactions notamment par Suppan [7], Chapman et Lura [8], Barltrop et Coyle [9], Loufty et coll. [10]; mais il s'agissait de variations simples soit en augmentation soit en diminution. Ici, nous observons une augmentation du rendement quantique avec la température, qui paraît sensiblement linéaire, mais apparaît ensuite une nette diminution alors que la température continue à croître.

Ceci semble montrer l'existence d'une température optimale, correspondant au rendement maximal, qui diffère pour les deux hydrocarbures : respectivement 65,5 et 80,5°C pour le toluène et le métaxylène.

Il est possible de relier cette variation du rendement quantique à une énergie d'activation apparente ([9], [10]) et de tracer une courbe d'Arrhénius : $\text{Log}\,\varphi = f(1/T)$ (*fig.* 1); ce qui conduit aux énergies d'activation de 4,3 kcal/mole et −4 kcal/mole pour la réaction avec le toluène et 2,5 et −3,6 kcal/mole pour la réaction de l'acétophénone et du métaxylène.

Nous ne pouvons qu'ébaucher l'interprétation de ces résultats avec les éléments dont nous disposons. Berger, McAlpine et Steel [11] ont montré que la photoréduction de l'acétophénone impliquait un mélange des états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ et que la réactivité variait avec la température, entre −196 et 27°, et dépendait du caractère $n\pi^*$ du plus bas état triplet.

L'élévation de la température augmentant le caractère $\pi\pi^*$ de l'état excité, ceci pourrait rendre compte en partie de la diminution du rendement quantique. Mais cette décroissance ne se produit qu'à partir d'une certaine température ce qui semble montrer l'existence d'autres processus.

On sait que parallèlement à l'arrachement direct d'un atome d'hydrogène par un groupe carbonyle excité, il peut y avoir un mécanisme en deux étapes qui fait intervenir un complexe de transfert de charge. Wagner et Leavitt [3] indiquent que l'acétophénone peut réagir partiellement selon ce dernier mécanisme. Il est possible que l'importance de ce processus dépende de la température mais il semble douteux que l'augmentation du rendement puisse lui être attribuée. D'autres mesures devraient nous permettre de préciser ce point. L'existence d'un point d'inflexion sur la courbe représentant le rendement quantique en fonction de la température paraît montrer la participation de plusieurs processus; il s'agit certainement d'un mécanisme complexe et il ne nous est pas possible de rendre compte du phénomène observé avec cette simple série de mesures.

(*) Remise le 30 octobre 1978; acceptée, après révision, le 9 avril 1979.

[1] J. C. Negrel, T. Mercuri et A. Guillemonat, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 647.
[2] L. Giering, M. Berger et C. Steel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 953.
[3] P. J. Wagner et R. A. Leavitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3669.
[4] C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A 235, 1956, p. 518.
[5] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973, p. 119.
[6] W. D. Bowman et J. N. Demas, *J. Phys. Chem.*, 80, 1976, p. 2434.

[7] P. SUPPAN, *Int. Conf. Photochem. Munchen*, II, 1967, p. 643.
[8] O. L. CHAPMAN et R. D. LURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6352.
[9] J. A. BARLTROP et J. D. COYLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6584.
[10] R. O. LOUFTY, P. DE MAYO et M. F. TCHIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3984.
[11] M. BERGER, E, MCALPINE et C. STEEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 1978, p. 5147.
[12] S. G. COHEN et B. GREEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6827.

Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Droit d'Économie et des Sciences,
Centre de Saint-Jérôme, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CATALYSE. — *Genèse, nature et répartition à la surface de l'alumine des espèces contenant le cobalt et le molybdène dans les catalyseurs d'hydrodésulfuration sous leur forme sulfurée active.* Note (*) de **Bernard Delmon, Paul Grange, Patricio Gajardo et Francis Delannay,** présentée par Paul Laffitte.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration, dans leur forme active sulfurée, conservent pour une grande part les caractéristiques de dispersion du cobalt et du molybdène observées sur les précurseurs oxydes. La réduction-sulfuration de la bi-couche Co-Mo s'accompagne toutefois d'une certaine cristallisation des sulfures produits.

The dispersion of Co and Mo in sulfided, alumina supported, hydrodesulfurization catalysts having worked for some time follows trends quite similar to those observed in the precursor oxide form. The formation of the oxide Co-Mo bilayer determines, for a large part, the dispersion of the supported sulfides of Co and Mo, although with some attenuation. The article summerizes the various species present in CoMo/γ. Al_2O_3 sulfided catalysts and indicates how their relative proportions vary vs. active phase composition, Co/(Co+Mo).

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration associent un élément de groupe VI *b* (Mo ou W) à un élément du groupe VIII (Fe, Co ou Ni), déposés généralement sur une alumine de transition. Ces catalyseurs sont préparés par imprégnation du support par des sels des deux éléments, séchage et calcination. C'est le produit obtenu après calcination qui est fourni par l'atelier de fabrication de catalyseur et chargé dans le réacteur industriel. Il est composé d'oxydes. Mais ce catalyseur travaille sous une forme où les métaux actifs sont partiellement ou complètement sulfurés, la sulfuration s'accompagnant d'une diminution du degré d'oxydation des éléments métalliques.

Dans une Note récente [1], nous avions résumé un certain nombre de résultats de notre Groupe sur la forme oxydée obtenue après calcination, forme que constitue comme nous venons de le voir, le *précurseur* oxyde du véritable catalyseur (sulfuré).

Cette Note avait permis de préciser quelque peu la nature des phases présentes sur le support, et notamment de mettre en évidence, de manière beaucoup plus nette que ne l'avaient fait les travaux antérieurs, l'existence d'une *bi-couche*, contenant du cobalt et du molybdène, étalée à la surface de l'alumine. Dans cette bi-couche, le molybdène Mo (VI) est en coordination tétraédrique et lié à l'alumine. Des résultats tout récents [2] nous permettent de proposer une variante à l'hypothèse avancée dans la Note précédente en ce qui concerne le cobalt. Il s'agirait de Co (III) en coordination octaédrique, probablement dans un plan situé au-dessus des atomes de molybdène [l'espèce Co (II) signalée dans la Note précédente serait celle à laquelle ce Co (III) donnerait naissance, par réduction, avec une facilité toute particulière].

Mais cette Note avait surtout mis en évidence le *rôle essentiel joué par la présence de molybdène dans la dispersion du cobalt*, par suite de la formation de cette bi-couche, les méthodes habituelles utilisées pour la préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration étant incapables de réaliser une dispersion atomique du cobalt dans le précurseur oxyde.

Le vrai catalyseur étant l'espèce sulfurée issue du précurseur oxyde, il convenait d'examiner les changements qui se produisent dans la réduction-sulfuration. La présente Note résume les résultats obtenus.

Nous sommes partis de la série d'échantillons qui avait été étudiée dans la précédente Note, à savoir des précurseurs oxydes de composition atomique variable $r = Co/(Co+Mo)$, d'une teneur totale constante de 15 % en $MoO_3 + Co_3O_4$, déposés sur alumine γ. Les précurseurs oxydes ont été réduits et sulfurés à 600°C dans un courant d'argon et H_2S (15 % H_2S) pendant 6 h. Pour un certain nombre de mesures, notamment les

mesures en ESCA (XPS) qui ont joué un rôle essentiel dans nos recherches et les mesures en RPE, les catalyseurs avaient en outre travaillé jusqu'à atteindre une activité stable dans un réacteur sous pression [3] et étaient donc très représentatifs du *vrai* catalyseur.

L'exploitation quantitative des intensités des pics ESCA (XPS) permet d'évaluer la proportion des divers éléments présents à la surface d'un échantillon ou, plus précisément, dans une épaisseur de quelques angströms (en moyenne une quinzaine) au voisinage de la surface. Elle permet donc d'évaluer la *dispersion* de ces espèces : l'existence de cristallites de plus de 10 à 20 Å contenant l'élément considéré se marque par une diminution relative du signal correspondant, puisqu'une partie des atomes n'est pas « vue ».

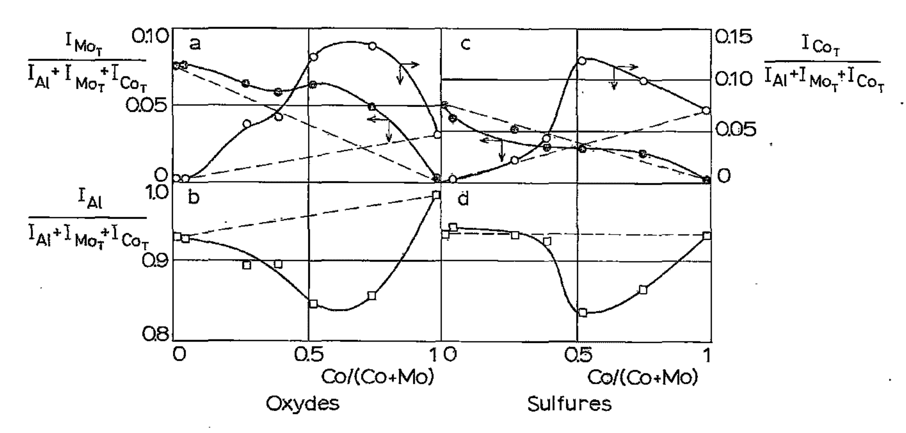


Fig. 1. — Comparaison des variations des intensités relatives des pics ESCA de Mo, Co et Al dans les précurseurs oxydes (*a* et *b*) et dans les catalyseurs sulfurés (*c* et *d*). S'il y a plusieurs espèces contenant le même élément à la surface c'est l'intensité totale, correspondant à la somme de ces espèces, qui est prise en compte (indice T). Les parties *a* et *c* donnent les intensités des éléments déposés, Co et Mo. Les parties *b* et *d* correspondent à Al et reflètent un masquage plus ou moins grand de l'alumine par les espèces déposées.

La figure 1 permet de comparer la dispersion des espèces Co et Mo dans les précurseurs oxydes (1 *a*) et dans les catalyseurs actifs sulfurés (1 *c*); la diminution de l'intensité du pic de Al (1 *b*, 1 *d*) est une mesure du recouvrement plus ou moins grand de l'alumine par les autres espèces.

La similitude des courbes relatives aux précurseurs oxydes (*fig.* 1 *a* et 1 *b*) et relative aux catalyseurs sulfurés (*fig.* 1 *c* et 1 *d*) est frappante. La conclusion est que l'effet de dispersion obtenu au stade du précurseur oxyde se maintient pour une large part dans le catalyseur sulfuré dans les conditions où il travaille.

Un certain nombre d'autres remarques peuvent être faites sur ces figures [2], notamment que le cobalt dans le catalyseur contenant seulement cet élément semble se redisperser légèrement à la sulfuration, et, surtout, que les deux espèces Co et Mo, si elles sont présentes ensemble, semblent perdre un peu de dispersion ou, en d'autres termes, subir un certain « frittage ».

Les autres résultats de notre étude [2], que nous ne pouvons que résumer très succinctement ici, concernent les espèces présentes à la surface des catalyseurs sulfurés et, éventuellement, ayant travaillé, ainsi que la manière dont varient leurs proportions respectives en surface. Ces résultats ont été obtenus en combinant l'ESCA (valeur des

énergies de liaison), la RPE, la spectroscopie de réflectance et des observations au microscope analytique (diffraction électronique, microscope électronique à la transmission, micro-sonde à haute résolution).

Les espèces suivantes sont présentes sur les catalyseurs [2] :

— MoS_2 ;

— espèces oxydes de Mo, constituant sans doute des restes, peut-être transitoires, de la monocouche des précurseurs oxydes ;

— Co_9S_8 ;

— une espèce sulfurée superficielle de Co contenant moins de soufre que Co_9S_8 ;

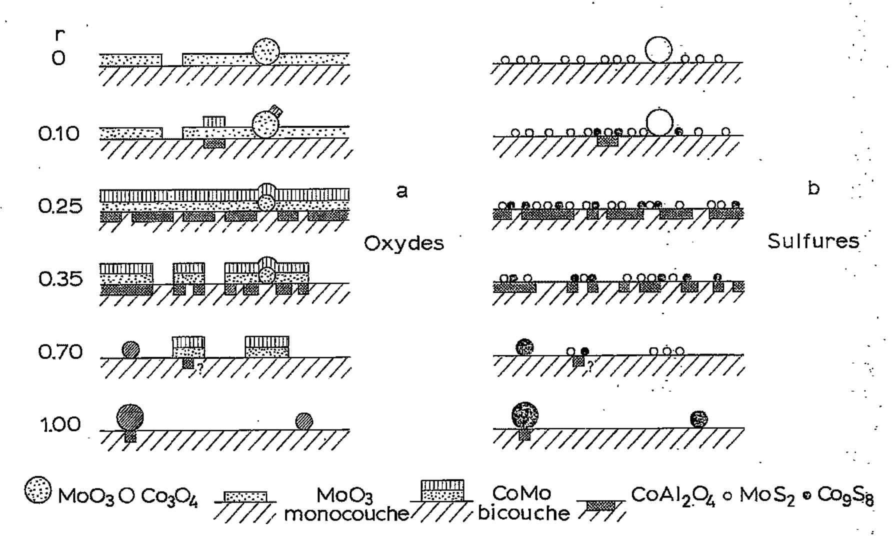


Fig. 2. — Représentation schématique des espèces présentes à la surface des précurseurs oxydes et des catalyseurs sulfurés en fonction de la composition [$r = Co/(Co+Mo)$].

— $CoAl_2O_4$, probablement hérité directement de l'aluminate de cobalt présent dans le précurseur oxyde.

Les recherches se poursuivent pour identifier complètement les espèces sulfurées du molybdène et du cobalt à la surface. Les méthodes de microscopie électronique [4] suggèrent fortement la présence de cristallites là ou l'on détectait la bi-couche dans les précurseurs oxydes. Ceci confirme et explique la perte de dispersion : la perte d'intensité des signaux du Mo et du Co correspond à cette formation de cristallites.

On peut proposer une image schématique des variations de composition en espèces superficielles des catalyseurs sulfurés sur base de ces informations. Nous simplifierons quelque peu ce schéma, en négligeant notamment les espèces oxydées du molybdène et le sulfure de cobalt déficient en soufre. La figure 2 représente, à gauche (*fig.* 2 *a*), les situations correspondant aux divers rapports $r = Co/(Co+Mo)$, telles qu'elles résultent de la précédente Note [1] et, à droite (*fig.* 2 *b*) les images que l'on peut déduire des résultats résumés dans la présente Note. L'effet dispersant du molybdène sur le cobalt dans le précurseur oxyde se marque par la formation étendue de la bi-couche ($r = 0{,}25$, par exemple, *fig.* 2 *a*) qui a pour conséquence la formation de fins cristallites ($r = 0{,}25$, *fig.* 2 *b*). Si le

précurseur oxyde est composé de gros cristallites (par exemple $r=1,0$, pour le cobalt, *fig.* 2 *a*), le catalyseur sulfuré comportera de plus gros cristallites de la phase sulfurée du même élément (*fig.* 2 *b*).

Dans la Note précédente [1], nous avions souligné que le fait d'imprégner en premier le cobalt seul rendait impossible une bonne dispersion de cet élément. Les résultats présentés ici suggèrent que l'effet se conserve au stade du catalyseur sulfuré : le catalyseur correspond alors à une combinaison des schémas de la figure 2 *b* relatifs à $r=0$ et $r=1$, à comparer avec $r=0,25$, par exemple, pour un catalyseur ayant subi l'imprégnation du molybdène avant ou en même temps que celle du cobalt. Nous soulignons ici encore que l'inconvénient d'imprégner le cobalt d'abord n'est pas de séquestrer cet élément dans l'alumine sous forme d'aluminate inactif, comme on l'a cru longtemps, mais seulement de changer sa dispersion. En fait, paradoxalement, plus d'aluminate de cobalt se forme dans les catalyseurs actifs bien dispersés.

Ces résultats montrent avec quelle prudence on doit interpréter les résultats concernant des séries de catalyseurs supportés : les espèces actives réellement présentes sur le support peuvent être qualitativement très différentes d'un échantillon à l'autre de la série, et leurs quantités peuvent varier suivant des lois fort éloignées de la linéarité en fonction des quantités de matériau actif de départ mis en œuvre.

(*) Remise le 12 février 1979 et acceptée le 26 mars 1979.

[1] B. DELMON, P. GRANGE, M. A. APECETCHE, P. GAJARDO et F. DELANNAY, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 401.

[2] P. GAJARDO, P. GRANGE et B. DELMON (à paraître).

[3] P. GAJARDO, A. MATHIEU, P. GRANGE et B. DELMON, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 345.

[4] F. DELANNAY, P. GAJARDO, P. GRANGE et B. DELMON (à paraître).

Groupe de Physicochimie minérale et de Catalyse,
Université catholique de Louvain,
1, *place Croix-du-Sud,* B 1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'antimoine sur la réactivité électrochimique des variétés alpha et bêta PbO_2.* Note (*) de **Ahmed Ejjenne, Hoan Nguyen Cong, Jean Brenet** et **Peter Faber**, présentée par Gaston Charlot.

L'influence de l'antimoine sur la réactivité des variétés alpha et bêta PbO_2 apparaît à la fois s'il est introduit dans le réseau des variétés, et si on opère la réduction cathodique en milieu H_2SO_4 8 N en présence de Sb_2O_3 10^{-4} M. L'influence de Sb dans les réseaux cristallins ne semble jouer que sur la cristallinité, mais la réactivité électrochimique peut s'accroître jusqu'à 30 % environ.

Effect of antimony upon the reactivity of α and β varieties of PbO_2 appeared at the same time if the antimony introduced into the lattice of these varieties, and if the cathodic reduction took place in

$$H_2SO_4\ 8\ N + Sb_2O_3\ 10^{-4}\ M$$

Antimony presence in the lattice seems only to influence the crystallinity, but the electrochemical reactivity can increase about 30%.

Les travaux sur l'influence de l'antimoine dans les plaques positives d'accumulateurs sont très nombreux. Peu nombreux sont ceux qui concernent l'effet sur la réactivité des variétés α et β PbO_2. Précédemment [1] nous avons précisé les conditions de préparation de α PbO_2 pur cristallographiquement. Suivant la même méthode, nous avons donc préparé α PbO_2 en électrolysant une solution KOH, 1 M de citrate de Pb 0,01 M, mais en présence de Sb_2O_3 à

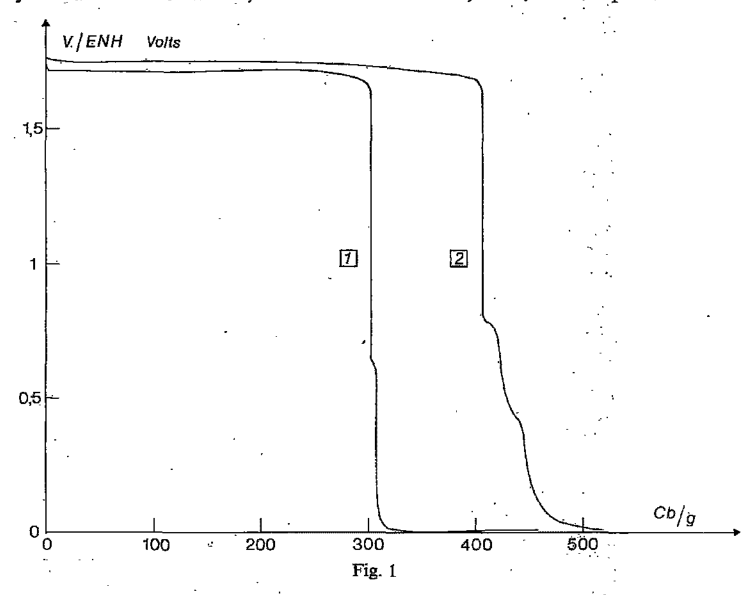


Fig. 1

des concentrations allant de 10^{-10} à 10^{-4} M. Pour assurer une bonne adhérence du dépôt sur la grille de platine, l'expérience nous a conduits à faire subir à Pt une préoxydation anodique sous 100 mA pendant 1,5 mn puis sous 10 mA pendant 2 mn. Ce traitement préalable de l'électrode ne s'est pas révélé nécessaire pour préparer β PbO_2. Du point de vue cristallographique, il apparaît que l'antimoine doit se placer dans les réseaux cristallins, car leur cristallinité est moins bonne que pour les préparations déjà décrites [1] en l'absence de Sb_2O_3.

Sur les deux variétés α et β PbO_2, nous avons alors opéré une réduction à i constant de 0.2 mA. en H_2SO_4 8 N ou en H_2SO_4. 8 N contenant Sb_2O_3. 10^{-4} M.

Le palier de réduction de α PbO_2 en l'absence de Sb_2O_3, tant dans la préparation que dans la solution H_2SO_4, se situe à un potentiel inférieur de 50 mV à celui du palier obtenu avec α PbO_2 préparé en présence de Sb_2O_3 et avec Sb_2O_3 dans H_2SO_4 (*fig.* 1, courbes 1 et 2). En l'absence de Sb_2O_3, la fin du palier correspond à une capacité de 300 Cb/g (*fig.* 1, courbe 1) et à 400 Cb/g (*fig.* 2, courbe 2) si, au contraire, l'oxyde a été préparé en présence de Sb_2O_3 et avec Sb_2O_3 dans H_2SO_4. Il y a donc un accroissement de 33 % environ de capacité. Si on opère une réduction de α PbO_2 préparé en présence de Sb_2O_3, mais en milieu H_2SO_4, 8 N, sans Sb_2O_3, l'accroissement de capacité est seulement de l'ordre de 20 %. Donc Sb_2O_3 présent dans H_2SO_4 joue aussi un rôle important lors de la réduction.

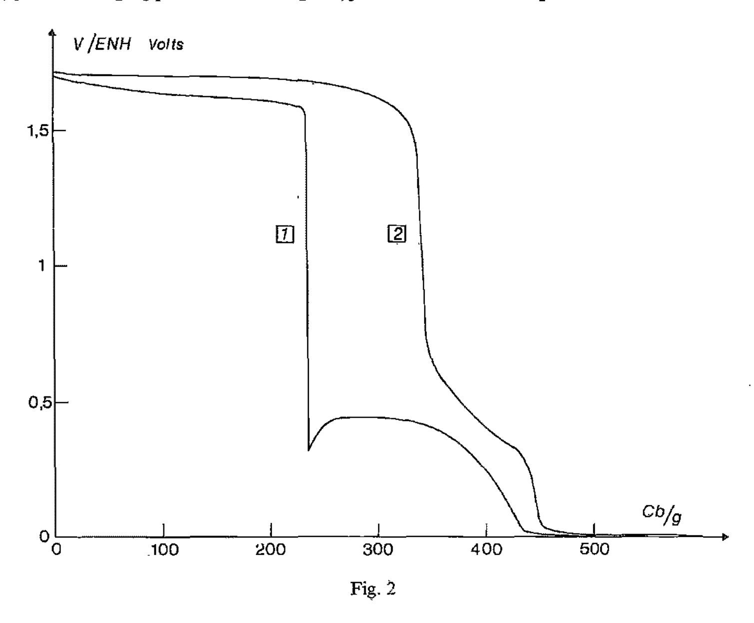


Fig. 2

Sur les deux courbes, on note un épaulement correspondant au potentiel de + 640 mV/ENH et + 780 mV/ENH (courbes 1 et 2, *fig.* 1). Selon Ruetschi [2], il s'agirait de la formation de PbO. Ces faits conduisent à penser que l'antimoine favorise la diffusion de H_2SO_4 au sein de la phase α PbO_2 permettant à la fois l'accroissement du potentiel du palier et de sa longueur. Dans le cas de β PbO_2, préparé en présence de Sb_2O_3 10^{-6} M, et dans la réduction en H_2SO_4, 8 N et Sb_2O_3 – 10^{-4} M, le palier pour $i = 0,2$ mA (*fig.* 2, courbe 2) est plus horizontal que celui obtenu en l'absence de Sb_2O_3 tant dans la préparation que dans H_2SO_4 (*fig.* 2, courbe 1). Le potentiel de palier est d'environ 20 mV plus élevé avec la présence de Sb_2O_3 que sans Sb_2O_3. Toutefois, la longueur des paliers obtenus avec β PbO_2 est toujours inférieure à celle des paliers obtenus avec α PbO_2.

Ainsi nous démontrons le rôle de l'antimoine introduit sous forme Sb_2O_3, soit en préparation, soit lors de l'électroréduction. Le rôle de l'antimoine peut être envisagé à partir des possibilités de création, soit de groupes OH, soit de molécules H_2O dans le réseau des α et β PbO_2. Ces entités chimiques apparaîtraient nécessaires pour la réactivité

électrochimique comme l'un de nous (J. B.) l'a déjà démontré depuis longtemps avec γMnO_2 [3]. Il est intéressant de chercher à préciser ce rôle, car nous pouvons espérer que de nouvelles conceptions, différentes de celles pratiquées actuellement, pourraient en résulter pour la préparation des plaques d'accumulateurs.

(*) Remise le 9 avril 1979.

[1] H.-Nguyen Cong, J. Brenet et P. Faber, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 205.

[2] P. Ruetschi et R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc. U.S.A.* 119, 1964, p. 1323.

[3] J. Brenet et A. M. Briot, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1300; J. Brenet et A. M. Briot, *Rev. Génér. Electricité*, 61, 1952, p. 405.

Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps solide, E.R.A. au C.N.R.S. n° 468, Université Louis-Pasteur, 67000 Strasbourg.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de dérivés de l'indanedione-1.3. Préparation de la phényl-2 indénone.* Note (*) de **Philippe Bassinet, Line Boulares** et **Joseph Armand,** présentée par Georges Champetier.

La voltamétrie cyclique montre que les produits primaires de réduction de la phényl-2 indanedione-1.3 1 et de son dérivé méthylé en position 2 sont des énediols qui se réarrangent rapidement en cétols; un mécanisme de réduction semblable peut être envisagé pour la ninhydrine.

En milieu acide, la réduction électrochimique de la monoxime de 1 et de sa monoimine (sous forme énamine en solution) conduit à une aminocétone électroréductible en amino-alcool. En milieu neutre ou alcalin, cette aminocétone se transforme spontanément en phényl-2 indénone. La monoimine de 1 étant d'accès facile, on peut ainsi préparer la phényl-2 indénone beaucoup plus aisément que par la seule synthèse connue, à partir de l'hydroxy-3 phényl-2 indanone.

Cyclic voltammetry shows that the primary reduction products of 2-phenyl 1,3-indanedione 1 and of its 2-methyl derivative are enediols which rapidly rearrange into ketols; a similar reduction mechanism may apply for ninhydrin.

In acidic medium, the electrochemical reduction of the monoxime of 1 and of its monimine (under enamine form in solution) leads to an aminoketone which is reducible into an aminoalcohol. In neutral or alkaline medium this aminoketone spontaneously leads to 2-phenyl indenone. The monoimine of 1 being easy to obtain, this method opens a new synthetic route to 2-phenyl indenone much simpler than the previous method starting from 3-hydroxy 2-phenyl indanone.

Poursuivant nos études concernant la réduction électrochimique de cétones conjuguées ([1], [2]), nous avons précisé le mécanisme de réduction des indanediones **1, 2, 3** et étudié le comportement de la monoxime **4** et de l'ènamine **5**.

4 **5**

1 $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$,
2 $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$,
3 $R_1 = R_2 = OH$.

1. Réduction électrochimique des indanediones **1, 2, 3.** — Les dérivés **1** et **2** ont fait l'objet d'une étude polarographique [3]. En milieu acide les deux composés présentent une première vague de 2F suivie d'une deuxième vague dont la hauteur varie avec le pH. Cette deuxième vague correspond aux produits de réduction **6** et **7** isolés après électrolyse au niveau du premier palier. Pour expliquer la variation de la hauteur de la deuxième vague, les auteurs [3] ont suggéré le schéma 1 : le produit primaire de réduction est un ènediol et la hauteur de la deuxième vague dépend de la vitesse de réarrangement de l'ènediol en cétol.

$\xrightarrow{2e^- + 2H^+}$ $\xrightarrow{k}$

9 **6**

1 $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$, **7**
2 $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$, **8**
3 $R_1 = R_2 = OH$.

L'ènediol intermédiaire **9** devrait être un bon réducteur et les auteurs [3] ont cherché avec le composé **1** à mettre en évidence une vague anodique en utilisant la technique du commutateur Kalousek; ils signalent avoir détecté une vague anodique de $E_{1/2} = -0,2$ V à pH 2. Ce résultat nous a paru étonnant car les ènediols ont des $E_{1/2}$ proches de ceux des dicétones correspondantes [exemple : $C_6H_5C(OH) = C(OH)C_6H_5$ et $C_6H_5COCOC_6H_5$] et les $E_{1/2}$ de **1** et **2** à pH 2 sont voisins de $-0,9$ V.

Nous avons examiné le comportement de **1** et **2** par voltamétrie à balayage linéaire de tension sur une solution 10^{-3} M (DMF = diméthylformamide 40 %; H_2SO_4 0,1 N). Pour **1** un balayage entre 0 et -1 V à $v = 0,2$ V.s^{-1} montre un pic cathodique à l'aller et aucun pic anodique au retour. Un pic anodique apparaît pour $v = 2$ V.s^{-1} ($E_{pC} = -0,84$ V, $E_{pA} = -0,70$ V, $i_A/i_C = 0,06$). A vitesse plus élevée les pics cathodique et anodique s'écartent et le rapport i_A/i_C croît : ainsi à $v = 20$ V.s^{-1} on note $E_{pC} = -0,88$ V, $E_{pA} = -0,65$ V, $i_A/i_C = 0,35$. Pour **2** l'intermédiaire est plus stable puisque son pic anodique est présent à $v = 0,2$ V.s^{-1} ($E_{pC} = -0,80$ V, $E_{pA} = -0,76$ V; $i_A/i_C = 0,22$); pour $v = 20$ V.s^{-1} les hauteurs des pics cathodiques et anodiques sont très voisines.

Les produits primaires de réduction de **1** et **2** présentent un pic anodique; leurs $E_{1/2}$ sont proches de ceux des pics cathodiques de **1** et **2**. Nos résultats apportent donc des arguments au mécanisme proposé par [3].

Nous n'avons observé dans le cas de **1** aucun pic anodique vers $-0,2$ V. Cependant, en opérant dans un milieu eau-éthanol semblable à celui utilisé par les auteurs [3], on observe une stabilité plus faible du produit primaire de réduction et la présence de pics parasites, ce qui pourrait expliquer les résultats qu'ils ont publiés.

Le comportement électrochimique de la ninhydrine **3** a fait l'objet de travaux ([4], [5]); en milieu acide (2 < pH < 7) le polarogramme présente deux vagues successives de 2 F : la première a été attribuée à la réduction directe de **3** en **8** et la deuxième à la réduction de **8**. Une étude récente [6] ayant montré que la réduction électrochimique des dérivés du type $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C(OH)_2-R'$ a lieu selon le mécanisme habituel de réduction des cétones α-substituées $R-CO-CXR'R''$ (X = halogène, OR, NR_2, etc.) :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C(OH)_2-R' + 2e^- + 2H^+ \rightarrow R-\underset{\underset{HO}{|}}{C}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R' \xrightarrow{k_1} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-R'$$

on pouvait attendre comme produit final de réduction de **3** non pas **8** mais l'hydroxy-2 indanedione-1.3. Les voltamogrammes obtenus en effectuant un balayage linéaire de tension à pH 2,8 ($c = 10^{-3}$ M; DMF 40 %) entre 0 et $-1,0$ V (palier de la première vague) ne montrent aucun pic anodique lors du balayage retour même à $v = 1\,000$ V.s^{-1}. La vitesse de réarrangement de l'ènediol intermédiaire dépendant fortement de la nature de R_1 et R_2 on peut envisager que k_1 soit très grand dans le cas de la ninhydrine. Nous suggérons donc pour expliquer l'obtention de **8** que la ninhydrine est réduite selon le schéma 1 c'est-à-dire comme les autres indanediones-1.3.

2. Réduction électrochimique de la monoxime **4**. — Nous avons montré antérieurement [1] que les monoximes des α-dicétones sont réduites selon un mécanisme faisant intervenir un ènaminol. Il nous a paru intéressant de voir si le composé **4** avait un compor-

tement analogue, c'est-à-dire si sa réduction avait lieu selon le schéma :

NOH, H, C_6H_5 —($2\bar{e}+2H^+$)→ NH, H, C_6H_5 —($2\bar{e}+2H^+$)→ NH_2, H, C_6H_5, OH —(k_2)→ H, NH_2, H, C_6H_5 .

4 10 11 12

En milieu eau-méthanol 50-50, **4** (préparé selon [7]) présente une vague de 4 F de $E_{1/2}$ variant avec le pH, suivie d'une deuxième vague de 2 F de $E_{1/2}$ variant également avec le pH :

$-E_{1/2}=f(\mathrm{pH})$; $c=10^{-3}$ M; 4 CH_3OH 50 %; 5 DMF 50 %.

pH	1	2	3	4	5	6	7
4 { première vague	0,68	0,76	0,83	0,90	0,97	1,03	1,09
4 { deuxième vague	1,09	1,11	1,14	1,18	1,23	1,26	1,30
5 première vague	0,60	0,69	0,77	0,86	0,94	1,03	1,11

Une électrolyse préparative au niveau du premier palier sur 600 mg (V = 100 ml, CH_3OH 50 %, H_2SO_4 0,1 N, E = – 0,9 V) consomme environ 4 F et fournit par précipitation, après évaporation du méthanol et augmentation du pH à 5, l'aminocétone **12** (350 mg; F 80 dec.); une électrolyse préparative au niveau du deuxième palier sur 600 mg (E = – 1,15 V) fournit 200 mg d'amino-3 phényl-2 indanol correspondant à la réduction du groupe $\rangle$CO de **12** en $\rangle$CHOH.

Les voltamogrammes obtenus en effectuant un balayage linéaire de tension entre 0 et – 1,1 V à pH 2,6 ($c=10^{-3}$ M; DMF 40 %) ne montrent lors du balayage retour aucun pic anodique même à $v=100\ \mathrm{V.s^{-1}}$. De ce fait, on ne peut pas affirmer avec certitude que le dérivé **4** soit réduit selon le schéma ci-dessus, de sorte qu'il n'est pas possible de trancher entre ce schéma et une réduction directe de **10** en **12**.

3. Réduction électrochimique de **5**. — L'action de l'acétate d'ammonium sur **1** selon [7] fournit l'ènamine **5**. Celle-ci étant la forme tautomère stable en solution de l'imine **10** on pouvait envisager que **5** soit un produit intermédiaire dans la réduction de **4**, aussi avons-nous examiné son comportement polarographique. Entre pH 1 et 7, **5** présente une vague de 2 F ($c=10^{-3}$ M; DMF 50 %) de $E_{1/2}$ variant avec le pH (*cf.* tableau) suivie d'une deuxième vague attribuée à l'aminocétone **12**; la hauteur de cette deuxième vague est très faible à pH 1; elle croît avec le pH pour atteindre 2 F à pH 6 : la hauteur de la vague de **12** étant égale à 2 F entre pH 1 et 7 sur le polarogramme de **4** on peut donc exclure comme hypothèse que **5** soit un intermédiaire dans la réduction de **4**. Nous attribuons la variation de la hauteur de la deuxième vague de **5** à la formation de l'énol **13** comme produit primaire de réduction.

Une électrolyse préparative en milieu acide sur 700 mg de **5** au niveau du premier palier fournit après dilution et alcalinisation non pas **12** mais un mélange contenant 60 % de phényl-2 indénone **14** provenant de la désamination spontanée de **12** :

NH_2, C_6H_5, O —($2\bar{e}+2H^+$)→ H, NH_2, C_6H_5, OH —(k_3)→ H, NH_2, H, C_6H_5, O —($-NH_3$)→ C_6H_5, O

5 13 12 14

4. Préparation de la phényl-2 indénone **14**. — Pour obtenir un produit pur, nous avons opéré de la façon suivante.

On effectue une électrolyse sur 700 mg de **5** (V = 100 ml; DMF 50 %; H_2SO_4 0,2 N; E = − 0,8 V). A la fin de l'électrolyse on verse la solution dans 500 ml d'eau, puis on ajoute une solution concentrée de Na_2HPO_4 jusqu'à l'obtention d'un pH voisin de 6. On extrait avec 100 ml d'éther (l'évaporation du solvant fournit 150 mg de gommes). La phase aqueuse est ensuite alcalinisée à pH 10 à l'aide de Na_2CO_3. On observe la précipitation progressive de cristaux orange. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient ainsi 350 mg (Rdt 50 %) de phényl-2 indénone (F 94°) comme le montre la comparaison de ses propriétés physicochimiques avec celles d'un échantillon authentique [8].

On pouvait envisager de préparer **14** à partir de l'oxime **4**, mais celle-ci est elle-même préparée avec un faible rendement à partir de l'ènamine **5**.

La phényl-2 indénone a fait l'objet de nombreuses tentatives de synthèse; elle n'a été préparée qu'en 1974 [8] par déshydratation de l'hydroxy-3 phényl-2 indanone. La dimérisation très facile de **14** en solution oblige à travailler sur de faibles quantités à la fois (< 100 mg) et nécessite une purification très soignée du produit isolé (le produit final obtenu doit être encore impur puisqu'il est donné F 81-83 [8]).

L'ènamine **5** est très facile à obtenir; la préparation de la phényl-2 indénone que nous avons décrite est donc plus intéressante.

(*) Remise le 26 mars 1979.

[1] J. Armand, P. Bassinet et L. Boulares, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 695.
[2] J. Armand et L. Boulares, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 366.
[3] I. K. Tutane et Ya. P. Stradyn, *Zh. Obshch. Khim.*, 37, 1967, p. 1962; et *Elektrokhimya*, 4, 1968, p. 398.
[4] L. Holleck et O. Lehmann, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 4024.
[5] J. C. Dufresne, *Electrochim. Acta*, 20, 1975, p. 965.
[6] J. C. Dufresne et M. B. Fleury, Communication présentée aux *Journées d'Électrochimie*, Rennes, 1977.
[7] G. Vanags, J. Freimanis et G. Zakis, *Zh. Obshch. Khim.*, 27, 1957, p. 2509.
[8] P. H. Lacy et D. C. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin*, I, 1974, p. 2617.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions, L.A. C.N.R.S., 161,
Université Pierre-et-Marie-Curie, Bât. F, 8, *rue Cuvier*, 75230 *Paris Cedex* 05.

PHOTOCHIMIE. — *Comportement photochimique des systèmes cuivre-nitrile. Systèmes cuivre (I)-nitriles.* Note (*) de **Michèle Bolte** et **Jacques Lemaire,** transmise par Jean Barriol.

Les auteurs mettent en évidence l'existence en solution d'un complexe entre le chlorure cuivreux CuCl et des nitriles α, β insaturés (acrylonitrile et méthacrylonitrile). On observe une bande de transfert de charge entre les électrons π de la double liaison et l'atome de cuivre. On a pu ainsi promouvoir la photodimérisation directe de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile. Les résultats obtenus montrent que l'on est en présence d'une photoréaction catalysée par le cuivre monovalent.

The ultraviolet absorption spectrum of a solution of CuCl in α, β unsaturated nitriles like acrylonitrile and methacrylonitrile reveals a CTTM complex; the π electrons of the ethylenic bond are implied in the transfer. Through direct excitation of the complex, a photocatalysed dimerisation of the nitriles can be obtained; the quantum yield remains however low.

Les complexes de coordinats organiques avec le cuivre (I) ont déjà fait l'objet d'étude dans le domaine de la photochimie de coordination. Le cuivre monovalent peut former des complexes avec des composés oléfiniques et favoriser ainsi l'isomérisation ou la dimérisation photochimique [1]. Ainsi :

2 [norbornène] $\xrightarrow[Cu^I]{h\nu}$ [dimère] dimère exo trans exo

Nous avons entrepris l'étude des systèmes nitriles α, β insaturés-cuivre (I) ceci afin de promouvoir une photodimérisation directe de ces composés. Nous rendons compte des résultats obtenus avec l'acrylonitrile $CH_2=CH-CN$ et le méthacrylonitrile $CH_2=C(CH_3)-CN$. La structure cristalline des composés avec le cuivre (I) a été décrite par Massaux et coll. [2], qui signalent notamment l'existence dans le complexe $CH_2=CH-CN$, 2 CuCl d'une liaison entre le cuivre (I) et la double liaison oléfinique [3]. Ce type de complexation pourrait, s'il existait en solution, favoriser la photodimérisation de l'acrylonitrile.

Les photodimérisations de l'acrylonitrile et du méthacrylonitrile ont déjà été étudiées ([4], [5]); elles ont lieu avec de très faibles rendements quantiques et uniquement en présence de sensibilisateur comme l'acétone ou la benzophénone. L'emploi de ces composés présente l'inconvénient de provoquer la formation de quantité importante d'oxétanne [7] :

$$CH_2=CH-CN + (CH_3)_2C=O \xrightarrow{h\nu} \text{oxétanne } (CH_3)_2C(-O-CH(CN)-CH_2-) + \text{1,2-dicyanocyclobutane}$$

47 % — cis 23 %, trans 30 %

ÉTUDE DES SOLUTIONS DE CuCl DANS LES NITRILES. — Les nitriles sont distillés afin d'éliminer les stabilisants qu'ils contiennent, ils sont ensuite désoxygénés. Le chlorure cuivreux est également purifié afin d'éliminer $CuCl_2$. Toutes ces manipulations sont effectuées en boîte à gants sous azote. Les irradiations sont faites sur des solutions désoxygénées et maintenues sous vide.

CuCl est relativement soluble dans les nitriles. Nous travaillons dans l'ensemble avec des concentrations comprises entre 10^{-2} et 5.10^{-2} M. Le nitrile sert en même temps de coordinat avec CuCl et de solvant pour le complexe.

Malgré toutes les précautions prises, nous ne pouvons pas éviter la présence de traces de cuivre II. En effet la mise en solution de CuCl purifié dans un nitrile conduit toujours à une coloration analogue à celle observée avec le cuivre (II). Si on laisse une solution de CuCl dans un nitrile en contact avec l'air, on note une augmentation régulière de la coloration, puis l'apparition d'un précipité dont le spectre de rayons X a montré qu'il s'agissait de $CuCl_2$. Nous avons donc attribué la coloration initiale des solutions à la présence de complexe nitrile-cuivre (II) [% de Cu (II) de l'ordre de 1 %].

SPECTRES D'ABSORPTION DES COMPLEXES NITRILES-CUIVRE I. — Nous avons comparé les spectres d'absorption de solutions de CuCl dans les nitriles α, β insaturés et dans l'acétonitrile. L'existence d'un complexe entre CuCl et le nitrile fait apparaître deux transitions supplémentaires. Cependant, la position de leur maximum d'absorption dépend de la présence ou non d'une double liaison dans la molécule de nitrile. Ils sont respectivement à :

203 et 225 nm pour CH_3-CN;

255 et 280 nm pour $CH_2=CH-CN$ et $CH_2=C(CH_3)-CN$.

Comme nous le verrons dans une Note ultérieure [6], les spectres d'absorption des complexes Cu (II)-nitriles dépendent beaucoup moins de la présence d'une insaturation dans la molécule de nitrile.

La proximité du cuivre (I) et du site éthylénique [3] dans le cristal de Cu_2Cl_2-acrylonitrile et l'aptitude à la photodimérisation des complexes Cu (I)-nitrile α, β insaturé à $\lambda=254$ nm nous amènent à attribuer les transitions à 255 et 280 nm à un transfert de charge des électrons π localisés sur la double liaison vers le cuivre. Une telle activation de la double liaison ne se manifeste pas dans les complexes Cu (II)-nitrile [6]. Les transitions observées dans le complexe Cu (I)-acétonitrile doivent être attribuées à un transfert entre l'azote et le cuivre.

TABLEAU

Caractéristiques des spectres d'absorption de CuCl dans les nitriles

CuCl dans	λ_{max} (nm)	ε_{max} ($l.mole^{-1}.cm^{-1}$)
CH_3-CN	203	15 000
	225	6 200
$CH_2=CH-CN$	255	6 500
	280 (ép.)	3 600
$CH_2=C(CH_3)-CN$	255	7 500
	280 (ép.)	4 400

ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DES SOLUTIONS DE CuCl DANS LES NITRILES INSATURÉS. — Les irradiations à 253,7 nm sont faites dans un réacteur de quartz sous vide au moyen de six tubes à vapeur de mercure basse pression entourant le réacteur. La température de la solution est d'environ 30°C ($I_0=3.10^{16}$ photons/s/cm^3). Les temps d'irradiation sont de l'ordre de 15 h.

L'introduction de CuCl ($c_{CuCl} \simeq 10^{-2}$ M) dans l'acrylonitrile dégazé et sans stabilisant a pour premier effet notable d'inhiber la polymérisation. L'absorption du nitrile est faible devant celle du complexe : le rapport des densités optiques est de l'ordre de 10^3 en faveur du complexe.

L'irradiation à 253,7 nm de solutions moins concentrées en CuCl ($c \simeq 10^{-3}$ M) conduit à une polymérisation. Nous sommes donc en présence d'une inhibition par absorption. De plus, les entités réactives formées par excitation du complexe n'induisent pas de polymérisation. Expérimentalement pour éviter toute trace de polymérisation, la concentration en CuCl dans le nitrile doit être supérieure à 8.10^{-3} M. Après évaporation du nitrile excédentaire et extraction par le benzène, nous avons pu isoler un composé dont les spectres infrarouge et RMN ont montré qu'il s'agissait d'un mélange des isomères *cis* et *trans* du dicyano-1.2 cyclobutane, dimère de l'acrylonitrile, soit :

$$2\,CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow Cu^I \xrightarrow[253.7\ nm]{h\nu} \text{(cyclobutane: } CH_2{-}CH_2 \text{ / } CH(CN){-}CH(CN))$$

Le rendement quantique de photodimérisation de l'acrylonitrile en présence de CuCl est $\varphi_{dim}=0,04$.

La quantité de dimère obtenu par rapport à la quantité de CuCl mise en jeu (dimère/CuCl) ~ 15 montre que nous sommes en présence d'une réaction de dimérisation photocatalysée par CuCl.

Nous envisageons le mécanisme suivant :

$$CH_2{=}CH{-}CN + Cu^I \overset{K_c}{\rightleftarrows} CH_2{=}CH{-}CN \ (\uparrow Cu^I)$$

$$CH_2{=}CH{-}CN \ (\uparrow Cu^I) \xrightarrow[\text{bande de transfert CTTM}]{h\nu} [CH_2{=}CH{-}CN \ (\uparrow Cu^I)]^*$$

$$[CH_2{=}CH{-}CN \ (\uparrow Cu^I)]^* + CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow \text{dimère} + Cu^I$$

Ce processus est le mécanisme envisagé pour la photodimérisation de l'acrylonitrile sensibilisé par la benzophénone [4]. C'est également celui indiqué par Solomon et Kochi pour la photodimérisation du norbornène catalysée par le cuivre (I) [1].

L'irradiation à 253,7 nm de solution de CuCl dans le méthacrylonitrile donne des résultats analogues. Nous observons la photodimérisation

$$2\,CH_2{=}C(CH_3){-}CN \ (\uparrow Cu^I) \xrightarrow[253,7\ nm]{h\nu} \text{(cyclobutane: } CH_2{-}C(CH_3)(CN) \text{ / } CH_2{-}C(CH_3)(CN))$$

Le rendement quantique est $\varphi_{dim}=0,02$.

Ainsi que nous l'avait laissé espérer la structure cristalline des complexes acrylonitrile, 2 CuCl, nous avons pu promouvoir la photodimérisation de nitriles α, β insaturés en les complexant avec CuCl. De plus, les quantités de dimère obtenues montrent que nous sommes en présence d'un phénomène de photocatalyse.

(*) Remise le 9 avril 1979.

[1] R. G. SOLOMON et J. K. KOCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 1137.
[2] M. MASSAUX, G. DUCREUX, R. CHEVALIER et M. T. LE BIHAN, *Acta Cryst.*, 1978 (à paraître).
[3] M. MASSAUX, M. T. LE BIHAN et R. CHEVALIER, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2084.
[4] S. HOSAKA et S. WAKAMATSU, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 219.
[5] D. M. GALE, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 970.
[6] M. BOLTE et J. LEMAIRE, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979 (à paraître).
[7] J. A. BARLTROP et M.A.J. CARLESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1951.

Laboratoire de Photochimie, U.E.R. Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-II, B.P. n° 45, 63170 *Aubière*.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle corrélation entre les fréquences des vibrations de cisaillement δ (CH_2) des groupes méthylène et les structures des molécules carbonylées.* Note (*) de **Alain Bonniol, Jacqueline Galsomias** et **Jean Pétrissans,** transmise par Max Mousseron.

Les spectres de vibration de quelques halogénures de phénacyle et de *p*-halogénophénacyle examinés à l'état solide et dissous sont interprétés pour la région spectrale 1 380-1 500 cm^{-1}. Les résultats obtenus pour les chlorure, bromure et iodure de phénacyle montrent que la fréquence δ (CH_2) caractéristique d'un groupe CH_2X dépend de la nature de l'atome d'halogène X et de l'orientation spatiale du groupe carbonyle placé en α. L'interprétation du spectre du fluorure de phénacyle à l'aide des règles de corrélation établies dans le cadre de cette analyse laisse supposer l'existence pour l'état dissous d'un équilibre entre des conformères *cis* et *trans*.

The vibrational spectra of some phenacyl halides and p-halogenophenacyl halides in the dissolved and solid states are investigated between 1 380-1 500 *cm*$^{-1}$. *The results collected for phenacyl chloride, bromide and iodide show that* δ *(CH*$_2$*) frequency of a CH*$_2$*X group is dependent on the nature of the halogen atom X and on the spatial orientation of the carbonyl group located in* α. *The interpretation of phenacyl fluoride spectra on the basis of the correlation laws established in this study allow us to assume the existence in the dissolved state of* cis *and* trans *conformers.*

On sait depuis les travaux de Jones sur les stéroïdes [1] que l'introduction d'un groupement carbonyle dans une chaîne carbonée se traduit par un abaissement notable des fréquences caractéristiques des vibrations de cisaillement δ (CH_2) des groupes méthylène placés en α de ce groupement. En fait, bien que signalée depuis fort longtemps, cette influence dépressive n'a jamais fait l'objet d'une étude approfondie. Dans ce mémoire, nous nous proposons de montrer qu'il existe une corrélation entre la fréquence δ (CH_2) d'un groupe méthylène et l'orientation spatiale d'une liaison C = O adjacente à ce groupe. A cette fin,

nous examinons les spectres d'absorption infrarouge de quelques halogénures de phénacyle de structures connues (composés 3, 5, 6, 7). A la lumière de ces résultats, nous abordons ensuite l'étude conformationnelle du fluorure de phénacyle, composé dont la structure n'a encore jamais été précisée. L'examen des données obtenues par diffraction des rayons X [2] permet de constater qu'à l'état solide, le bromure de phénacyle se présente exclusivement sous une conformation *cis*, l'angle dièdre θ défini ci-contre étant pratiquement nul. Par ailleurs, des déterminations effectuées par différentes techniques de mesure (3, 4, 5, 6) montrent qu'à l'état dissous, les cétones 3, 5, 6, 7 existent sous deux formes de polarités différentes. Dans ce dernier cas, conformément aux hypothèses formulées antérieurement par Bellamy [3] et Jones [5], nous avons admis l'existence de conformères *cis* et *gauche* correspondant respectivement à des angles θ de 0° (symétrie C_s) et 120° (symétrie C_1). Les spectres d'absorption et de diffusion Raman des composés étant similaires, nous n'avons utilisé pour notre discussion que les fréquences relevées dans les spectres infrarouges (tableau I).

TABLEAU I

Halogénures de phénacyle et dérivés p-halogénés : attribution des bandes d'absorption relevées entre 1 380 et 1 500 cm⁻¹.

N°	Composé	Solvant	Attribution: Absorptions associées au noyau benzénique	Vibrations δ (CH_2): Conformère *gauche* (G)	Vibrations δ (CH_2): Conformère *cis* (C)	Δ (δ (CH_2)) (G)-(C)
1..	C_6H_5-CO-$CHCl_2$	CCl_4	1 492-1 448 (164)	–	–	–
2..	C_6D_5-CO-CH_2Cl ([a])	CCl_4	–	1 432	1 404	28
3..	C_6H_5-CO-CH_2Cl	CCl_4	1 494 ([a]) (5)-1 450 (125)	1 432 (32)	1 404 (34)	28
		CD_3CN	Non examiné	1 437 (13)	1 403 (37)	–
		Cristal	1 493-1 449	–	1 398	–
4..	ClC_6H_4-CO-$CHCl_2$	CCl_4	1 488 (106)-1 401 (165)	–	–	
5..	ClC_6H_4-CO-CH_2Cl	CCl_4	1 488 (52)-1 403 ([c]) (68)	1 432 (53)	1 403 ([c]) (68)	29
		Cristal	1 484 -1 400 ([c])	–	1 400 ([c])	–
6..	C_6H_5-CO-CH_2Br	CCl_4	1 494 ([b]) (6,5)-1 449 (142)	1 426 (51)	1 395 (17)	31
		CD_3CN	Non examiné	1 433 (27)	1 394 (27)	–
		Cristal	1 490-1 450	–	1 390	–
7..	C_6H_5-CO-CH_2I	CCl_4	1 494 ([b]) (6,7)-1 449 (152)	1 418 (75)	≈ 1 390 (ep.f.)	–
8..	C_6H_5-CO-CH_2F	CCl_4	1 493 ([b]) (3)-1 450 (103)	–	1 438 (ep) ([d])	–
9..	C_6D_5-CO-CH_2F ([a])	CCl_4	–	–	1 438 ([d])	–

([a]) Les spectres des dérivés deutériés 2 et 9 présentent une bande de très faible intensité à 1 449 ± 1 cm⁻¹, caractéristique des molécules non deutériées (taux de deutériation du noyau benzénique ≈ 95 %).

([b]) Solvant CCl_4.

([c]) Fréquence attribuée deux fois.

([d]) Conformères *cis* et *trans* (*cf.* texte).

Les chiffres ( ) disposés à côté des fréquences correspondent aux coefficients d'extinction molaire apparents ($l.mol^{-1} cm^{-1}$).

La confrontation des données relatives aux composés 1, 2 et 4 montre que les vibrations du noyau benzénique donnent lieu à deux bandes d'absorption situées à 1 488 et 1 402 ± 1 cm⁻¹ lorsque les cétones comportent un substituant en position 4 et à 1 493 ± 1 et 1 449 ± 1 cm⁻¹ lorsqu'elles n'en possèdent pas [7].

A l'exception des cétones 1 et 4 qui n'ont pas de groupe CH_2 en α du carbonyle, les spectres des dérivés rassemblés dans le tableau I présentent par ailleurs des bandes caractéristiques des vibrations δ (CH_2) des groupes méthylène. Ainsi, pour les dérivés chlorés 2, 3, 5 qui existent sous deux formes en équilibre, le spectre de 2 conduit à leur associer les absorptions à 1 432 et 1 403 ± 1 cm⁻¹. Dans le cas du dérivé bromé 6 qui présente également une isomérie de rotation, il leur correspond les absorptions à 1 426 et 1 395 cm⁻¹. L'exaltation dans les solvants polaires de l'intensité des bandes à 1 403 et 1 395 cm⁻¹ conduit à attribuer ces deux absorptions aux conformères *cis*, les bandes à 1 432 et 1 426 cm⁻¹ étant en conséquence caractéristiques des conformères *gauche* [12]. On constate par ailleurs que les spectres des composés examinés à l'état solide ne présentent que les bandes associées aux conformères *cis*, résultat qui confirme les données structurales relatives au bromure de phénacyle [2]. Notons aussi que pour l'ensemble des dérivés chlorés et bromés dissous dans CCl_4, l'écart entre les fréquences des conformères *cis* et *gauche* est constant et égal à 30 ± 1 cm⁻¹

L'iodure de phénacyle à l'état dissous existe essentiellement sous la conformation *gauche* [5]. Le spectre de ce composé comporte une bande intense à 1 418 cm^{-1} correspondant au conformère précité. Si l'on tient compte des résultats relatifs aux dérivés chlorés et bromés, on prévoit pour l'isomère *cis* une bande à 1 418 − 30 = 1 388 cm^{-1}. Dans l'intervalle de fréquences 1 380-1 400 cm^{-1}, le spectre du composé présente un massif d'absorption mal structuré et d'intensité très faible où la bande δ (CH_2) de l'isomère *cis* se trouve superposée à une absorption ayant très vraisemblablement pour origine une vibration harmonique ou de combinaison.

A la suite de cette analyse, il apparaît que la fréquence δ (CH_2) d'un méthylène est liée à l'orientation spatiale du groupe carbonyle voisin. Conformément aux résultats obtenus pour les alcanes halogénés [8], on constate en outre que les fréquences δ (CH_2) dépendent de la nature de l'atome d'halogène placé au pied du méthylène (tableau I et II).

Le fluorure de phénacyle possède, comme les dérivés chlorés et bromés, des vibrations dédoublées par isomère de rotation. C'est ainsi que le spectre du composé dissous dans CCl_4 présente deux bandes d'absorption ν(C=O) distantes de 26 cm^{-1} (1 716-1 690 cm^{-1}).

Tableau II

Évolution des fréquences δ (CH_2) de CD_3-CH_2X et C_6H_5-CO-CH_2X.

	X = 1	X = Br	X = Cl	X = F
CD_3-CH_2X (8)	1 436	1 446	1 453	1 480
			27	
C_6H_5-CO-CH_2X *cis*	1 390	1 395	1 403	
C_6H_5-CO-CH_2X *trans*	1 428	1 426	1 432	

L'évolution similaire des fréquences δ (CH_2) des composés CD_3-CH_2X [8] et C_6H_5-CO-CH_2X (tableau II) conduit à prévoir pour le fluorure de phénacyle des fréquences δ (CH_2) supérieures de 27 cm^{-1} à celle du dérivé chloré, soit 1 430 cm^{-1} pour le conformère *cis* et 1 459 cm^{-1} pour le conformère *gauche*. Le spectre de fluorure de phénacyle présente un massif d'absorption constitué d'une bande intense à 1 450 cm^{-1} et d'un épaulement à 1 438 cm^{-1} tandis que celui de la cétone deutérée $C_6D_5COCH_2F$ comporte une bande d'intensité moyenne 1 438 cm^{-1}.

La confrontation de ces dernières données nous conduit donc à associer la bande à 1 450 cm^{-1} aux vibrations du noyau benzénique conformément à notre précédente attribution et l'absorption à 1 438 cm^{-1} aux vibrations δ (CH_2) des deux conformères en équilibre. Par ailleurs, comme la fréquence 1 438 cm^{-1} ne peut correspondre au méthylène d'un conformère *gauche* (fréquence prévue 1 459 cm^{-1}), nous proposons de l'associer à des isomères *cis* et *trans*, conformations où le groupe carbonyle est respectivement dirigé suivant la bissectrice extérieure et intérieure de l'angle HCH [13]. Cette dernière attribution conduit à admettre que la fréquence δ (CH_2) d'un conformère *gauche* est supérieure à celle des conformères *cis* et *trans* d'environ 30 cm^{-1} ; elle permet de supposer que la courbe représentative de l'évolution des fréquences δ (CH_2) en fonction de l'angle dièdre θ est de forme parabolique : la fréquence δ (CH_2) minimale pour $\theta = 0°$ (conformère *cis*), augmente progressivement avec l'angle dièdre pour atteindre une valeur maximale lorsque $\theta = 90°$ (par raison de symétrie), puis reprend sa valeur initiale pour $\theta = 180°$ (conformère *trans*).

L'étude approfondie des structures des halogénures de phénacyle et de la corrélation esquissée présentement est en cours.

(*) Remise le 5 mars 1979 et acceptée le 19 mars 1979.

[1] R. N. JONES et A. R. H. COLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5648.
[2] M. P. GUPTA et S. M. PRASAD, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1649.
[3] L. J. BELLAMY, L. C. THOMAS et R. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3704.
[4] L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *Can. J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4294.
[5] R. N. JONES et E. SPINNER, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1020.
[6] P. MAURET et J. PETRISSANS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3662.
[7] C. GARRIGOU-LAGRANGE, N. CLAVERIE, J. M. LEBAS et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 559.
[8] J. P. LERE-PORTE, J. PETRISSANS et S. GROMB, *J. Mol. Structure*, 34, 1976, p. 55.
[9] J. CANTACUZENE et R. JANTZEN, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2429.
[10] J. CANTACUZENE, J. PETRISSANS et DANG-QUOC-QUAN, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2543.
[11] N. L. ALLINGER et J. ALLINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5476.

[12] La comparaison des spectres des composés 4 et 5 permet de constater que dans le cas des halogénures de phénacyle substitués en position 4, l'absorption de plus basse fréquence résulte de la superposition de l'une des bandes caractéristiques du noyau benzénique et de la bande δ (CH_2) associée à l'isomère *cis* (*cf.* tableau I).

[13] L'existence des conformères *cis* et *trans* paraît également confirmée par les fréquences ν(C=O) des différents composés; l'écart Δν(C=O) observé pour le dérivé fluoré (26 cm^{-1}) est en effet supérieur à celui des dérivés chlorés, bromés et iodés (20 cm^{-1}). Dans le cas des halogéno-2-t-butyl-4 cyclohexanones, l'écart entre les vibrations ν(C=O) des formes axiale et équatoriale est constant et égal à 10 cm^{-1}, aussi bien pour le dérivé fluoré que pour les dérivés bromés et chlorés ([9], [10], [11]).

Laboratoire de Chimie générale, place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des phosphites des métaux alcalino-terreux.* Note (*) de **Mohamed Rafiq, Jean Durand** et **Louis Cot**, transmise par Paul Hagenmuller.

Préparation et étude cristallochimique des composés $M^{II}PO_3H, x\,H_2O$ avec M = Mg et $x = 6$, M = Ca ou Sr et $x=0$ ou 1 puis M=Ba et $x=0$. Les résultats sont présentés en comparaison avec les monofluorophosphates homologues.

Preparation and crystallographic study of $M^{II}PO_3H, x\,H_2O$ compounds with M=Mg and $x=6$, M=Ca or Sr and $x=0$ or 1, M=Ba and $x=0$. These results are compared with those of monofluorophosphate compounds.

Partant de l'anion tétraédrique PO_4^{3-} de symétrie Td, il est possible d'obtenir d'autres composés dont l'anion a une symétrie plus basse, C_{3V} ou C_{2V}, par substitution de l'oxygène par des éléments tels que F ou H. Le nouvel anion, constituant un des éléments structuraux, introduit une dissymétrie importante dans la maille et peut même donner naissance à des structures non centrosymétriques. Par ailleurs ces anions étant constitués d'éléments plus légers que PO_4^{3-}, leur qualité de transmission dans le domaine ultraviolet doit être améliorée. C'est dans ce but que nous avons préparé une série de composés dérivés de l'anion PO_3H^{2-} (anion phosphite).

Si la connaissance structurale des sels simples et doubles de métaux alcalins dérivés des anions PO_3F^{2-} est actuellement bien développée ([1] à [7]), il n'ent est pas de même pour celles des sels neutres dérivés de PO_3H^{2-}; seules les structures de $MgPO_3H, 6\,H_2O$ [8], $Na_2PO_3H, 5H_2O$ [9] et $CuPO_3H, 2H_2O$ [10] sont connues sans que ces auteurs aient pu préciser la distance P-H.

Les phosphites neutres alcalinoterreux se préparent à température ambiante, avec l'eau comme solvant, selon la réaction suivante :

$$(NH_4)_2PO_3H, H_2O + M^{II}\,Cl_2 \;\rightarrow\; M^{II}PO_3H, x\,H_2O + 2\,NH_4Cl,$$

avec M=Mg, Ca, Sr ou Ba et $x=6$, 1, 1, ou 0 respectivement.

Les phosphites alcalinoterreux étant peu solubles dans l'eau, ils précipitent instantanément.

De ce fait l'obtention de monocristaux est très délicate et n'a pu être réalisée que par diffusion à travers une membrane de porosité voisine de 0,5µm à partir d'une solution M/100 de phosphite d'ammonium et de chlorure divalent.

Le produit de départ est le phosphite d'ammonium $(NH_4)_2PO_3H, H_2O$, qui se prépare par neutralisation d'une solution d'acide phosphoreux par l'ammoniaque jusqu'à pH voisin de 9.

Les dosages des éléments constitutifs confirment les formules avancées ; par ailleurs les spectres d'absorption infrarouge correspondent à ceux donnés antérieurement ([11] et [12]).

Des études sur monocristaux ont permis de déterminer le système cristallin, le groupe d'espace, ainsi que les paramètres cristallins. Ces dernières valeurs ont été affinées à l'aide des données des diffractogrammes de poudre enregistrés avec une précision de ± 1/100 de degré ; les résultats sont résumés au tableau I.

Remarquons que :

— $MgPO_3H, 6H_2O$ est isostructural de $MgSO_3, 6H_2O$, dont la structure a été déterminée par A. Mousser [13] ;

— $CaPO_3H, H_2O$ et $SrPO_3H, H_2O$ sont isotypes de $SrPO_3F, H_2O$ (tableau I) ;

TABLEAU I

Données cristallographiques des sels simples $M^{II}PO_3H$, x H_2O; comparaison avec $SrPO_3F$, H_2O

	$MgPO_3H$, 6 H_2O [8]	$CaPO_3H$, H_2O (ce travail)	$SrPO_3H$, H_2O (ce travail)	$SrPO_3F$, H_2O (ce travail)
Système	Rhomboédrique	Monoclinique		
Groupe d'espace	R 3	P $2_1/c$		
a (Å)	8,88	7,540 (6)	7,569 (7)	7,499 (7)
b (Å)	9,10	6,706 (6)	7,017 (6)	7,111 (6)
c (Å)	–	7,938 (7)	8,204 (8)	8,478 (8)
β (Å)	–	109,9 (1)	108,4 (1)	108,7 (1)
V (Å³)	617,5	387,3 (8)	413,5 (9)	428,2 (9)
ρ_{ob} (g/cm³)	–	2,35 (1)	2,96 (1)	3,15 (1)
ρ_x (g/cm³)	1,712	2,365 (6)	2,987 (6)	3,163 (7)
Z	3	4	4	4

– le monofluorophosphate de calcium est dihydraté : $CaPO_3F$, $2H_2O$ [14], celui de magnésium n'est pas connu;

– sous la pression atmosphérique, en présence d'air, les températures de début de déshydratation des phosphites neutres de magnésium, calcium et strontium, sont respectivement de 40, 150 et 160°C. $MgPO_3H$, $6H_2O$ conduit au composé monohydraté $MgPO_3H$, H_2O mal cristallisé, puis au sel anhydre qui est amorphe. $CaPO_3H$, H_2O et $SrPO_3H$, H_2O mènent à des sels anhydres isotypes de $SrPO_3F$. Les données cristallographiques des sels anhydres sont rassemblées au tableau II.

TABLEAU II

Données cristallographiques des sels anhydres $CaPO_3H$, $SrPO_3H$ et $BaPO_3H$ comparaison avec $SrPO_3F$ et $BaPO_3F$

	$CaPO_3H$	$SrPO_3H$	$SrPO_3F$	$BaPO_3H$	$BaPO_3F$
Système	Monoclinique			Orthorhombique	
Groupe d'espace	P $2_1/c$			C*mmm* / C222, C*mm*2	P*nma*
a (Å)	6,513 (6)	6,733 (6)	6,722 (6)	13,407 (8)	8,680 (7)
b (Å)	6,635 (6)	6,043 (7)	7,136 (7)	4,723 (5)	5,630 (6)
c (Å)	8,247 (7)	8,680 (7)	8,697 (7)	5,551 (5)	7,280 (7)
β (Å)	128,7 (1)	128,6 (1)	128,0 (1)	–	–
V (Å³)	278,3 (4)	320,9 (6)	328,5 (6)	351,5 (6)	355,7 (6)
ρ_{ob} (g/cm³)	2,86 (1)	3,45 (1)	3,74 (1)	3,98 (1)	–
ρ_x (g/cm³)	2,864 (6)	3,468 (7)	3,752 (8)	4,090 (8)	4,356 (9)
Z	4	4	4	4	4

Rappelons que $BaPO_3H$ est obtenu directement anhydre lors de sa préparation.

Mis à part $BaPO_3F$ [15] (orthorhombique, groupe d'espace P*nma*), les sels anhydres dérivés des anions PO_3H^{2-} ont une structure différente de celle des composés $M^{II}AB_4$ qui

sont de type structural $BaSO_4$(orthorhombique, *Pnma*) : AB_4 étant un anion de symétrie T_d et M^{II} un cation alcalino-terreux. Ces premiers résultats mettent en évidence le rôle joué par H ou F dans l'arrangement créé autour de l'anion tétraédrique et montrent le rôle très similaire joué par ces deux éléments dans ce type d'anion.

L'étude structurale précise de $SrPO_3H$, H_2O permettra de déterminer l'encombrement (donc les dimensions précises) de l'anion PO_3H^{2-} par rapport à l'anion PO_3F^{2-}.

L'étude cristallochimique se poursuit d'une part sur les sels simples $M^I_2PO_3H$, $x H_2O$, d'autre part sur les sels doubles $M^IM'^IPO_3H$, $x H_2O$ (1).

(1) Ces travaux sont réalisés dans le cadre de la convention n° 77-9B-402/BCJ/PEC du C.N.E.T. ; D. Chemla et J. Jerphagnon nous ont tout spécialement apporté leur appui.

(*) Remise le 2 avril 1979.

[1] W. Granier, J. Durand et L. Cot, *Revue Chim. min.*, 12, 1975, p. 147.
[2] J. L. Galigne, J. Durand et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 30, 1974,p. 397.
[3] J. Durand, J. L. Galigne et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 1565.
[4] J. Durand, W. Granier, J. L. Galigne et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 31, 1975, p. 1533.
[5] J. Durand, L. Beys, P. Hillaire, S, Aleonard et L. Cot, *Spectrochim. Acta*, 34 A, 1978, p. 123.
[6] J. Durand, J. L. Galigne et L. Cot, Acta Cryst. B 33, 1977, p. 1414.
[7] J. Durand, J. L. Galigne et L. Cot, *Acta Cryst.*, B 34, 1978, p. 388.
[8] D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.* 9, 1956, p. 991.
[9] R. H. Colton et D. E. Henn, *J. Chem. Soc. A*, 1971, p. 1207.
[10] M. Hanlovic, *Acta Cryst.* B 25, 1969, p. 227.
[11] D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 493.
[12] M. Ebert et J. Eysseltoua, *Monat. Chem.*, 103, 1972, p. 188.
[13] A. Mousser, *Thèse de Spécialité*, juillet 1977, Rennes.
[14] A. Perloff, *Acta Cryst.* B 28, 1972, P. 2183.
[15] E. Bengtsson, *Arkiv Kemi, Minéral. Geol.*, 15 B, 1941, p. 7.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée, chimie des Matériaux,
Équipe de l'E.R.A. n° 314, *École nationale supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École normale,* 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des constantes de formation des tétracarbonato-lanthanidates (III).* Note rectificative (*) de **Jacques Dumonceau, Serge Bigot, Michel Treuil, Jacques Faucherre** et **Francine Fromage,** présentée par Gaston Charlot.

Une méthode d'extraction par solvant à l'état de chélates des ions lanthanides M^{3+} a permis de déterminer les constantes de formation des tétracarbonates complexes des Lanthanides $M(CO_3)_4^{5-}$ à une force ionique de 2,5 :

$$\underline{La} : \log \beta_4 = 14,45 \pm 0,11 \text{ à } \underline{Lu} : \log \beta_4 = 17,07 \pm 0,13.$$

A method for the solvent extraction of lanthanidic ions M^{+3} by chelation allows the determination of the formation constants of the tetracarbonate complexes of lanthanides, $M(CO_3)_4^{5-}$, at an ionic strength of 2,5:

$$\underline{La} : \log \beta_4 = 14.45 \pm 0.11 \textit{ to } \underline{Lu} : \log \beta_4 = 17.07 \pm 0.13.$$

Une erreur systématique de transcription de chiffres utilisés dans la relation :

$$\beta_4 = \frac{D_{C/O}\,\beta_1^{EDTA}\,[Y^{4-}]\,10^{3\,\Delta PH}}{D_{C/O}\,[CO_3^{2-}]^4}$$

a conduit à des valeurs numériques inexactes des constantes de formation des tétracarbonates complexes rassemblées dans le tableau précédent [1] qui doit être remplacé par le suivant :

TABLEAU

M	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
log β_4 ($\mu = 2,5$).............	14,45 ± 0,11	14,98 ± 0,06	15,35 ± 0,08	15,40 ± 0,07	15,55 ± 0,09	15,51 ± 0,10	
M	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
log β_4 ($\mu = 2,5$).............	16,24 ± 0,12	16,57 ± 0,16	16,77 ± 0,11	16,87 ± 0,08	16,83 ± 0,09	17,07 ± 0,09	17,07 ± 0,13

(*) Remise le 9 avril 1979.

[1] J. DUMONCEAU, S. BIGOT, M. TREUIL, J. FAUCHERRE et F. FROMAGE, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 325.

Laboratoire de Chimie de Coordination, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, B. P. n° 347, 51062 *Reims Cedex;*
Laboratoire de Chimie minérale, Université Paris-VII, 2, *place Jussieu,* 75221 *Paris Cedex* 05;
Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre-Süe, Centre d'études nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette et Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe, Université Paris-VI,* 4, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 288

MARS-AVRIL 1979

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

II. — AUTEURS

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexes mixtes de l'ion éthylènediaminotétraacétato-mercurate (II) avec l'éthylènediamine.* Note (*) de **Guy Lesgards** et **Andrée Reymond**, présentée par Georges Champetier.

Une étude potentiométrique de l'addition d'éthylène-diamine à des solutions d'éthylènediaminotétraacétato-mercurate (II) de sodium Na_2HgY en milieu Na^+ $(NO_3^-)=2$ M, à 25°C, conduit à la mise en évidence de complexes mixtes : $(HgY)_2(en)^{4-}$, $(HgY)(en)^{2-}$ et $(HgY)(enH)^-$ dont on a calculé les constantes.

The potentiometric study of the reaction of ethylene-diamine with sodium ethylenediaminotetraacetato-mercurate(II) Na_2HgY at 25°C, with cationic constant concentration Na^+ $(NO_3^-)=2$ M, leads one to admit the existence of mixed complexes: $(HgY)_2(en)^{4-}$, $(HgY)(en)^{2-}$ and $(HgY)(enH)^-$ the constants of which have been calculated.

Les complexes formés entre l'ion éthylènediammetétraacétate et certains cations divalents des métaux de transition et de métaux B, peuvent réagir avec l'éthylènediamine pour donner des complexes mixtes

$$MY^{2-} + en \rightleftarrows (MY)(en)^{2-}.$$

Kirson et Citron ([1] à [4]) ainsi que Bhat et coll. ([5], [6]) ont déjà étudié ceux du cobalt, du nickel et du cuivre et ont envisagé une structure faisant intervenir une tétrachélation de l'EDTA et une bichélation de l'éthylène-diamine.

Fridman et coll. ([7], [8]) confirment cette hypothèse pour ces complexes, y ajoutent celui du manganèse et proposent l'existence d'autres espèces de formule $M_2(en)_4Y$.

En ce qui concerne le complexe mercurique, on ne trouve signalée dans la littérature qu'une seule espèce protonée $(HgY)(enH)^-$ [9].

Dans le cadre de l'étude des complexes mixtes de l'EDTA mercurique, on a voulu compléter ces données, compte tenu du caractère de la liaison azote-mercure marqué par une préférence pour la disposition axiale du système coordiné $-N-Hg(II)-N-$ caractère mis en évidence en particulier par la facilité avec laquelle le complexe EDTA mercurique peut s'autoassocier [10].

L'étude de la stabilité des complexes mixtes en milieu aqueux Na^+ $(NO_3^-)=2$ M à 25°C a été réalisée par potentiométrie, les électrodes indicatrices étant, selon le cas, alternativement ou simultanément une électrode à membrane de verre et une électrode de mercure dont on mesure le potentiel par rapport à une électrode au calomel saturé.

L'électrode de verre, en présence d'un coordinat susceptible de se protoner, peut être utilisée comme indicatrice de celui-ci, si sa concentration en solution est suffisamment en excès par rapport à celle des ions mercuriques.

La réversibilité du phénomène de réduction des complexes mercuriques étudiés à l'électrode de mercure (système électrochimique rapide) permet d'utiliser celle-ci, comme électrode indicatrice des ions mercuriques.

On a tout d'abord mis en évidence l'existence d'un ion complexe mixte de formule $(HgY)_2(en)^{4-}$ en suivant l'évolution de la courbe d'équilibre acido-basique du couple $Hg(OH)Y^{3-}/HgY^{2-}$ (courbe *a*) lors de l'addition de quantités progressives d'éthylènediamine. En effet pour un demi-équivalent ajouté par équivalent d'EDTA mercurique, on constate la disparition de cette courbe d'équilibre (courbe *b*).

L'addition d'une nouvelle quantité d'éthylènediamine conduirait ensuite à l'espèce $(HgY)(en)^{2-}$. La courbe *c* représenterait dans ce cas l'équilibre acido-basique établi entre ce complexe et son acide conjugué $(HgY)(enH)^-$:

$$(HgY)(enH)^+ \rightleftarrows (HgY)(en)^{2-} + H^+, \qquad pK = 8{,}95.$$

Pour la détermination des constantes de stabilité des complexes mercuriques, on s'est inspiré de la méthode décrite par Simeon et coll. [11] qui apportait une amélioration à la méthode classique décrite par Schwarzenbach [12].

En présence d'un excès de coordinat EDTA et surtout éthylènediamine, excès préconisé par la technique utilisée, on a été amené à considérer les équations de bilan en ion mercurique, EDTA et éthylènediamine.

On a déterminé en milieu $Na^+ (NO_3^-) = 2$ M à 25°C, les valeurs des constantes d'acidité des espèces HY^{3-}, H_2Y^{2-}, Hen^+ et H_2en^{2+} :

$$HY^{3-} \rightleftarrows H^+ + Y^{4-}, \qquad pK_1 = 10,25,$$
$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows H^+ + HY^{3-}, \qquad pK_2 = 6,26,$$
$$Hen^+ \rightleftarrows H^+ + en, \qquad pK'_1 = 10,40,$$
$$H_2en^{2+} \rightleftarrows H^+ + Hen^+, \qquad pK'_2 = 7,79.$$

La constante pK_1 a été obtenue en milieu $(CH_3)_4N^+ (NO_3^-) = 2$ M, l'EDTA se complexant avec l'ion Na^+. En effet, en milieu $Na^+ (NO_3^-) = 2$ M, la valeur de pK_1 est égale à 8,73, valeur à partir de laquelle on a pu atteindre la constante de formation de l'ion NaY^{3-} dans ce milieu

$$Na^+ + Y^{4-} \rightleftarrows NaY^{3-}, \qquad \log K_{NaY} = 1,21.$$

On a déterminé ensuite, successivement, les valeurs des constantes de formation des ions EDTA mercurique et éthylènediamine mercurique.

La constante de formation K_{HgY} a été obtenue en étudiant l'évolution des potentiels des deux électrodes indicatrices lors de l'addition d'EDTA monoprotoné HY^{3-} à des solutions d'EDTA mercurique dans un domaine de pH compris entre 6 et 9 :

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftarrows HgY^{2-}, \qquad \log K_{HgY} = 20,2,$$
$$HgY^{2-} + OH^- \rightleftarrows Hg(OH)Y^{3-}, \qquad \log K_{Hg(OH)Y} = 5,2 \quad [10].$$

Les constantes de formation $\beta_{Hg(en)_p}$ ont été obtenues en étudiant, dans ce cas, l'évolution potentiométrique lors de l'acidification de solutions d'éthylènediamine mercurique en présence d'un excès de coordinat

$$Hg^{2+} + 2\,en \rightleftarrows Hg(en)_2^{2+}, \qquad \log \beta_{Hg(en)_2} = 23,5$$
$$Hg^{2+} + 3\,en \rightleftarrows Hg(en)_3^{2+}, \qquad \log \beta_{Hg(en)_3} = 24,3$$

La concentration de l'espèce $Hg(en)^{2+}$ est négligeable.

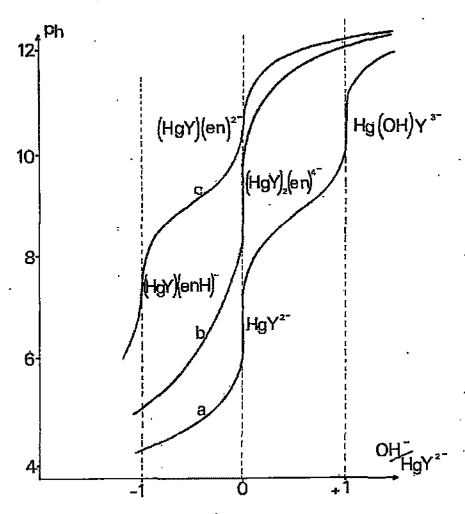
Dans la littérature [13] et [14], ces différentes constantes sont en général données à la force ionique 0,1. On trouve néanmoins quelques valeurs plus proches de nos conditions expérimentales :

– milieu $Na^+ (ClO_4^-) = 3$ M : $pK_1 = 8,50$, $pK_2 = 6,28$ à 20°C;
– milieu $Na^+ (ClO_4^-) = 2$ M : $pK'_1 = 10,54$, $pK'_2 = 7,75$ à 25°C;
– milieu $K^+ (NO_3^-) = 1$ M : $pK'_1 = 10,17$, $pK'_2 = 7,49$ à 25°C;
– milieu $K^+ (NO_3^-) = 1$ M : $\log \beta_{Hg(en)_2} = 23,42$ à 25°C.

Tous ces travaux préliminaires étant réalisés, on a pu aborder l'étude des solutions de complexes mixtes. La mesure des concentrations des ions H^+ et Hg^{2+} permet, dans ces conditions, de déterminer, successivement, les valeurs des concentrations des espèces en

$Hg(en)_2^{2+}$, $Hg(en)_3^{2+}$, Y^{4-}, NaY^{3-}, HgY^{2-} et $Hg(OH)Y^{3-}$ et d'atteindre ainsi la valeur de la concentration globale des espèces mixtes $(HgY)(en)_q^{2-}$ et $(HgY)(enH)_r^{-2}$.

Une série d'expériences en milieu alcalin (prédominance de la forme non protonée de l'éthylènediamine), pour des rapports de concentration variables C_Y/C_{Hg} compris entre 2 et



Influence de l'éthylènediamine sur l'équilibre $HgY^{2-}/Hg(OH)Y^{3-}$.

Titrage acido basique d'une solution contenant : (*a*) le complexe HgY^{2-} seul; (*b*) un mélange de complexe HgY^{2-} et d'éthylènediamine (un demi-équivalent par équivalent de HgY^{2-}); (*c*) un mélange de complexe HgY^{2-} et d'éthylènediamine (un équivalent par équivalent de HgY^{2-}).

20 et C_{en}/C_{Hg} entre 80 et 250, tend à mettre en évidence l'existence d'une seule espèce de complexe mixte neutre de formule $(HgY)(en)^{2-}$:

$$HgY^{2-} + en \rightleftarrows (HgY)(en)^{2-}, \qquad \log K_{(HgY)(en)} = 7,0.$$

Ayant déjà déterminé le pK de l'acide conjugué $(HgY)(enH)^-$, on obtient :

$$HgY^{2-} + enH^+ \rightleftarrows (HgY)(enH)^-, \qquad \log K_{(HgY)(enH)} = 5,55$$

van der Linden et Beers, à 25°C, en milieu $Na^+(NO_3^-) = 0,1$ M proposent pour cette valeur 5,4 [9].

Pour la détermination de la constante de formation de l'ion complexe mixte $(HgY)_2(en)^{4-}$ proposé, on a utilisé une technique ne nécessitant pas la présence d'un excès de coordinat éthylènediamine.

A une solution d'EDTA mercurique, préalablement alcalinisée jusqu'à un pH égal à 12, on ajoute des quantités progressives d'éthylènediamine. On étudie, par pHmétrie, la réaction de substitution de l'ion complexe hydroxo par les ions complexes mixtes $(HgY)_2(en)^{4-}$ et $Hg(en)Y^{2-}$:

$$2\,HgY^{2-} + en \rightleftarrows (HgY)_2(en)^{4-}, \qquad \log K_{(HgY)_2(en)} = 12,0$$

Cette étude potentiométrique sera, par la suite, complétée par une description calorimétrique de ces équilibres.

On a donc pu mettre en évidence un ion complexe, de formule $(HgY)_2(en)^{4-}$, dans lequel les deux atomes d'azote de la molécule d'éthylènediamine seraient coordinés chacun avec un ion HgY^{2-} différent, alors que dans le cas des autres complexes de même type, on aboutit directement à l'ion $(MY)(en)^{2-}$ où la coordination des deux atomes d'azote se ferait avec le même cation métallique à la place de deux groupements carboxyliques du même ion MY^{2-}.

Dans cette étude, comme dans celle de l'autoassociation [10], on a pu mettre en évidence le caractère particulier du complexe EDTA mercurique.

(*) Remise le 30 octobre 1978 et acceptée, après révision, le 23 avril 1979.

[1] B. Kirson et I. Citron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 365.
[2] B. Kirson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1897.
[3] I. Citron, *Anal. Chim. Acta*, 26, 1961, p. 446.
[4] I. M. Citron, *Amer. Lab.*, 1974, p. 9.
[5] T. R. Bhat et M. Krishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 1147.
[6] T. R. Bhat, D. Radhamma et J. Shankar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 2641.
[7] N. N. Barkhanova, A. Ya. Fridman et N. M. Dyatlova, *Chem. Abstr.*, 78, 1973, 48782 u.
[8] A. Ya. Fridman et coll., *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 97600 n.
[9] W. E. van der Linden, *Talanta*, 22, 1975, p. 89.
[10] G. Lesgards et J. Haladjian, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 1183.
[11] Vl. Simeon, B. Svigir et K. Voloder, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 1854.
[12] G. Schwarzenbach et G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1773.
[13] L. G. Sillen, *Stability Constants*, 1964, Chem. Soc. (spécial pub. 17).
[14] L. G. Sillen et A. E. Martell, *Stability Constants*, 1971, Chem. Soc. (spécial pub. 25).

Laboratoire de Chimie appliquée,
Université d'Aix-Marseille-III, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE MINÉRALE. — *Polymorphisme des disilicates d'indium et de scandium sous haute pression et à haute température.* Note (*) de **Christian Chateau** et **Jean Loriers**, transmise par Paul Caro.

Les disilicates d'indium $In_2Si_2O_7$ et de scandium $Sc_2Si_2O_7$ de structure monoclinique type thortveitite à pression atmosphérique, se transforment par traitement sous haute pression à 1 000°C respectivement en phase monoclinique (type $Er_2Si_2O_7$) vers 45 kbar, et en phase pyrochlore vers 70 kbar. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus à pression atmosphérique et sous haute pression sur les composés $M_2A_2O_7$ homologues des terres rares permet de préciser l'influence de la nature de l'ion M sur la stabilité de la structure thortveitite et sur le polymorphisme sous haute pression de cette classe de composés.

The thortveitite structure of the indium and scandium disilicates converts at 1,000°C to a monoclinic phase ($Er_2Si_2O_7$ type) at 45 kbar for $In_2Si_2O_7$, and to a pyrochlore type phase at 70 kbar for $Sc_2Si_2O_7$. Comparison of the results with those obtained at normal and high pressure for the analog rare earth compounds $M_2A_2O_7$ explains the role of the ion M on the stability of the thortveitite structure and on the polymorphism at high pressure of this class of compounds.

A pression atmosphérique, les disilicates d'indium et de scandium ($In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$) ne présentent qu'une seule forme cristalline, de structure monoclinique $C\,2/m$ comme le minéral thortveitite (silicate de scandium et de terres rares). Des expériences effectuées par Reid, Li et Ringwood [1] à 120 kbar et 1 000°C ont permis de les obtenir sous la forme pyrochlore (cubique, $F\,d\,3\,m$); cette forme se retrouve dans un grand nombre de composés des lanthanides $Ln_2A_2O_7$ soit à pression ordinaire quand l'ion A^{4+} a un rayon supérieur à 0,60 Å (cas de Ti, Ru, Pt, Ir, Sn, Zr, Hf), soit sous haute pression quand l'ion A est plus petit (cas de Ge^{4+} (0,54 Å) et Si^{4+} (0,40 Å); dans les digermanates de scandium, d'indium, et de terres rares (de Gd à Lu) elle est obtenue à 65 kbar et 1 100°C [2]. En règle générale, la structure pyrochlore apparaît d'après ces données à des pressions d'autant plus élevées que le rayon de l'ion A associé à la terre rare est plus petit.

D'autres transformations structurales peuvent être obtenues par action de la pression sur la phase de type thortveitite. C'est ainsi que pour les disilicates des trois derniers éléments de la série des lanthanides Tm, Yb, et Lu, qui partagent avec $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$ la caractéristique de ne pas présenter de polymorphisme à pression ordinaire, des traitements thermiques sous haute pression (entre 20 et 70 kbar) nous ont permis d'obtenir trois autres variétés structurales dites phases D [10] (monoclinique $P\,2_1/a$), X (quadratique $P\,4_1\,2_1\,2$) et B (triclinique $P\,\overline{1}$), progressivement plus denses que la phase « C » thortveitite. L'une des tendances observées en passant de $Tm_2Si_2O_7$ à $Yb_2Si_2O_7$ puis à $Lu_2Si_2O_7$, c'est-à-dire quand le rayon de l'ion Ln^{3+} diminue, est également le déplacement vers les hautes pressions d'une transformation donnée [3]. Bien que la diminution du rayon d'ion en passant de Lu^{3+} ($r=0,85$ Å) à In^{3+} ($r=0,79$ Å) soit plus importante que dans la série des lanthanides ($r_{Tm^{3+}}=0,87$ Å), il était possible d'envisager l'obtention des phases D, X et B de $In_2Si_2O_7$, à des pressions supérieures à celles nécessaires aux transformations correspondantes de $Lu_2Si_2O_7$, la même hypothèse pouvant ensuite être faite en passant de $In_2Si_2O_7$ à $Sc_2Si_2O_7$ ($r_{Sc^{3+}}=0,73$ Å). Les résultats obtenus à 120 kbar [1] n'excluent pas cette hypothèse car l'ensemble des données concernant les phases D, X et B dans les séries $Ln_2Si_2O_7$ et $Ln_2Ge_2O_7$ [4] les situe entre les structures thortveitite et pyrochlore dans l'ordre croissant des densités, donc dans l'ordre d'apparition à pression croissante; la pression de 120 kbar serait dans ce cas supérieure à la limite d'obtention possible de ces phases pour des températures de l'ordre de 1 000°C.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Les composés $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$ sont synthétisés à pression atmosphérique à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques de silice amorphe à grains fins (1 — 2 μ) et d'un précipité d'hydroxyde d'indium ou de scandium, ce mélange étant porté à 1 300°C pendant 3 jours.

Les produits de réaction sont analysés par diffraction de rayons X. Dans les conditions de préparation indiquées, les disilicates sont obtenus sous la forme C (thortveitite), la formation est complète pour $In_2Si_2O_7$, mais pour $Sc_2Si_2O_7$ une proportion importante d'oxyde de scandium et de silice subsiste dans les échantillons. Cette proportion diminue très

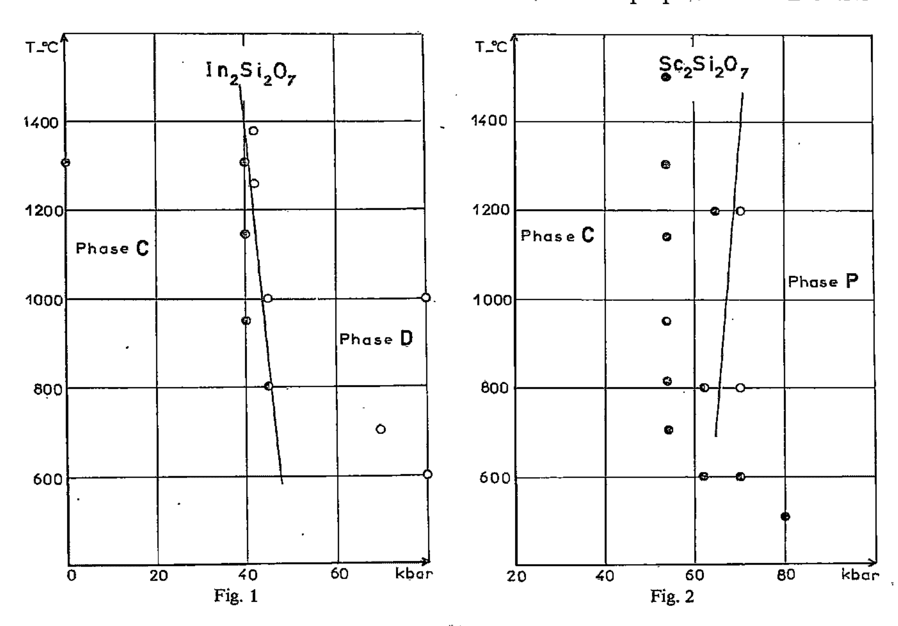


Fig. 1. — Diagramme de phase de $In_2Si_2O_7$ dans l'espace pression-température.

Fig. 2. — Diagramme de phase de $Sc_2Si_2O_7$ dans l'espace pression-température.

sensiblement à la suite des traitements sous haute pression et ne gêne en rien l'étude des transformations polymorphiques du composé $Sc_2Si_2O_7$.

Les traitements sous haute pression sont effectués dans un appareillage de type « belt » [5] entre 40 et 80 kbar. Après compactage à la forme désirée, les silicates sont soumis à la haute pression dans le « belt » puis chauffés à la température voulue (entre 800 et 1 500°C) pendant 1 h; le traitement est suivi d'une trempe sous pression. Les échantillons sont ensuite ramenés à la pression ambiante, extraits de l'appareil, pulvérisés et réexaminés en diffraction de rayons X par la méthode goniométrique (rayonnement K α du cuivre, filtre de nickel, rotation de l'échantillon 0,06°/mn, étalon interne de silicium); les paramètres de la maille cristalline des nouvelles phases obtenues sont calculés à partir des diffractogrammes X en utilisant un programme d'ajustement par moindres carrés.

RÉSULTATS. — Les phases cristallines observées sur $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$ après traitement à diverses pressions et températures sont indiquées dans les diagrammes des figures 1 et 2.

(*a*) Dans le cas du disilicate d'indium, il se produit une première transformation au-dessus de 40 kbar, la phase C donnant naissance à la phase D de structure monoclinique [11] que nous avions déjà obtenue sous pression pour les disilicates de Tm, Yb et Lu [3]. La transformation en phase pyrochlore par contre n'a pas été obtenue dans le domaine température-pression exploré; cette phase doit donc se former entre 80 et 120 kbar.

Le volume de la maille cristalline de D-$In_2Si_2O_7$, calculé à partir des paramètres donnés dans le tableau et rapporté à une molécule, est de 129,3 Å^3, alors qu'il est de 130,5 Å^3 pour C-$In_2Si_2O_7$. La variation relative de volume dans la transformation C → D est donc de l'ordre de 1 %, identique à celle de la même transformation dans les disilicates de terres rares [3].

La pente de la limite C-D des deux formes de $In_2Si_2O_7$ est également pratiquement la même que pour les composés $Tm_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$ et $Lu_2Si_2O_7$, la pression nécessaire à la transformation étant toujours un peu plus élevée à plus basse température. Mais la limite C-D est fortement déplacée vers les hautes pressions quand on passe de $Lu_2Si_2O_7$ (vers 20 kbar, *voir* [3]) à $In_2Si_2O_7$ (vers 40 kbar). Rapportée aux rayons d'ion de Lu^{3+} et In^{3+}, cette évolution va dans le même sens que celle observée quand on passe du disilicate de Tm à celui de Yb, puis de Lu, pour les transformations D-X-B.

(*b*) Dans le cas du disilicate de scandium (*fig.* 2), il faut monter jusqu'à 70 kbar pour observer une transformation de la phase C; la forme obtenue est la phase P pyrochlore, préparée à 120 kbar par Reid, Li et Ringwood; les diagrammes de diffraction X sont identiques dans les deux études. Les paramètres de maille assignent à la molécule $Sc_2Si_2O_7$-P un volume de 100,1 Å^3 tandis que celui de la forme C est de 126,1 Å (tableau). La transformation C-P s'accompagne donc d'une diminution de volume considérable, de l'ordre de 21 %.

TABLEAU

Paramètres et volume de maille des différentes formes cristallines de $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$

	$In_2Si_2O_7$-C (d'après [9])	$In_2Si_2O_7$-D (ce travail)	$In_2Si_2O_7$-P (d'après [1])	$Sc_2Si_2O_7$-C (d'après [9])	$Sc_2Si_2O_7$-P (d'après [1])
a (Å)	6,623 8	5,390	9,413	6,501 1	9,287
b (Å)	8,595 8	10,30	–	8,500 0	–
c (Å)	4,702 3	4,695	–	4,677 9	–
β (°).	102,94	97,1	–	102,700	–
V (Å^3)	260,9	258,6	834,0	252,2	801,0
V/Z (Å^3)	130,45	129,3	104,3	126,1	100,1
Groupe d'espace.	$C2/m$	$P2_1/a$	$Fd3m$	$C2/m$	$Fd3m$

On notera que nos essais n'ont pas mis en évidence l'existence de la phase D dans ce cas. Si elle existe, son domaine de stabilité est situé sans doute dans une région de plus hautes températures et de pressions moyennes. Dans le domaine exploré, il semble bien que la structure thortveitite se transforme directement en structure pyrochlore; $Sc_2Si_2O_7$ est à notre connaissance le seul silicate présentant ce type de transformation.

Discussion. — La comparaison des résultats obtenus sous pression sur $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$ montre que, à l'inverse de l'évolution observée pour la formation des phases D, X et B des silicates de terres rares [3], la pression nécessaire à l'obtention de la phase P pyrochlore est d'autant plus élevée que le cation trivalent est plus grand. Ceci est

certainement lié au fait que la transition C → P s'accompagne d'une augmentation de la coordinence de l'ion Si^{4+}, qui passe de 4 à 6. On sait en effet que, dans les oxydes de formule générale $M_aX_bO_c$, la mise en coordinence 6 du cation X (ici Si) est d'autant plus difficile que le rapport des volumes ioniques de M à X est élevé [7]. Cette règle se vérifie bien dans le cas de la structure pyrochlore, où les cations M et X occupent des sites de même symétrie (D_{3d}) et ne diffèrent que par leur coordinence (8 pour M, 6 pour X); cette structure ne peut exister que si la différence de volume de M et X n'est pas trop grande. Ce rapport de volumes est évidemment moins défavorable pour $Sc_2Si_2O_7$ que pour $In_2Si_2O_7$.

La formation de la phase pyrochlore sous haute pression différencie les disilicates d'indium et de scandium de leurs formes homologues $Ln_2Si_2O_7$ de la série des lanthanides. L'édifice cristallin de ces derniers est constitué par des empilements de motifs anioniques (généralement des doubles tétraèdres Si_2O_7) entre lesquels sont insérés les cations Ln^{3+}; les deux cations Ln^{3+} et Si^{4+} ont donc ici un caractère très dissemblable. Le polymorphisme résulte des modifications apportées à ces empilements par le volume de l'ion Ln^{3+}, la température ou la pression (8). Les phases C et D appartiennent à ce type de structures « à motifs » caractéristiques des silicates. En raison de la différence de volume importante de leurs cations, les composés $Ln_2Si_2O_7$ ne semblent pas susceptibles d'abandonner leurs structures de silicates pour le réseau ionique moins différencié de la structure pyrochlore. Mais dans le cas de $In_2Si_2O_7$ et $Sc_2Si_2O_7$, l'écart de volume plus faible entre les cations rend la transformation possible sous l'action de hautes pressions. Elle se trouve d'ailleurs favorisée par la forte électronégativité de Sc^{3+} et In^{3+}, qui renforce les liaisons M – O et déstabilise par conséquent les polyèdres de coordination de l'oxygène autour de Si^{4+}.

La densification importante obtenue lors de la transformation C → P présente d'autre part un intérêt pratique certain, car compte tenu de la dureté déjà élevée de la thortveitite (de l'ordre de 7 dans l'échelle de Mohs) on peut s'attendre pour la forme dense pyrochlore de $Sc_2Si_2O_7$ et $In_2Si_2O_7$ à des duretés exceptionnelles; des essais de synthèse de monocristaux sont envisagés pour vérifier cette hypothèse.

(*) Remise le 26 février 1979 et acceptée, après révision, le 23 avril 1979.

[1] A. F. Reid, C. Li et A. E. Ringwood, *J. Sol. State Chem.*, 20, 1977, p. 219-226.

[2] R. D. Shannon et A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1649-1651.

[3] G. Bocquillon, C. Chateau, C. Loriers et J. Loriers, *J. Sol. State Chem.*, 20, 1977, p. 135-141.

[4] G. Jouhet-Vetter et F. Queyroux, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 1201-1204.

[5] G. Bocquillon, J. Maugrion et J. Loriers, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 5.

[6] G. Bocquillon, C. Susse et B. Vodar, *Rev. Int. Hautes Temp. et Refr.*, 5, 1968, p. 247.

[7] R. D. Shannon, J. Chenavas et J. C. Joubert, *J. Sol. State Chem.*, 12, 1975, p. 16-30.

[8] J. Loriers, G. Bocquillon, C. Chateau et D. Colaïtis, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 403-414.

[9] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *J. Sol. State Chem.*, 2, 1970, p. 199-202.

[10] Type $Er_2Si_2O_7$.

[11] Les résultats obtenus par diffraction de rayons X sur poudre pour $In_2Si_2O_7$-D sont communiqués à l'A.S.T.M.

Laboratoire d'Étude des Matériaux par Techniques avancées,
1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la masse moyenne des polyéthylène glycols de faible masse par des méthodes classiques et par infrarouge.* Note (*) de **Sid Ahmed Taleb-Bendiab** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par Gaston Charlot.

Le problème de la détermination de la masse moléculaire moyenne ($\overline{M}_n$ et $\overline{M}_p$) des polyéthylène glycols est abordé, lorsque ces masses sont inférieures à 2 000. Plusieurs méthodes sont expérimentées et les résultats sont comparés : la chromatographie en phase gazeuse, la viscosimétrie et la chromatographie par perméation de gel, la RMN du carbone-13 et l'infrarouge.

L'infrarouge sur la bande OH à 3 505 cm^{-1} permet la détermination de $\overline{M}_n$ pour une masse moléculaire inférieure à 4 000.

The determination of the mean molecular weight ($\overline{M}_n$ *and* $\overline{M}_p$) *is studied for polyethylene glycols, when their weight is below* 2,000. *Several methods were used such as gas phase chromatography, viscosimetry and Gel-Permeation chromatography, NMR for carbon-*13 *and infrared. The infrared method for* 3,505 cm^{-1} *absorption band allows* $\overline{M}_n$ *determination when this value is below* 4,000.

Le problème posé par l'analyse des polyéthylène glycols et par la détermination de la masse moléculaire moyenne de leurs mélanges, peut être abordé en utilisant des méthodes différentes, selon la valeur de la masse moléculaire. Nous avons considéré, dans cette étude, les « P.E.G. » dont la masse moléculaire est comprise entre 200 et 2 000.

La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée, pour cette étude, soit de façon directe en utilisant le « P.E.G. » comme soluté, soit de façon inverse en faisant travailler le « P.E.G. » comme liquide stationnaire. La méthode directe de chromatographie en phase gazeuse a été employée avec les « P.E.G. » estérifiés ([1], [2]), et elle ne peut convenir que lorsque la masse moléculaire est de l'ordre de 200 ou 300.

La chromatographie inverse travaillant avec les « P.E.G. » a pu donner des indications sur la masse moléculaire moyenne $\overline{M}_n$, en utilisant les indices de rétention d'alcools [3], ou les temps de rétention d'alcools et d'alcanes normaux [4]. Cette dernière méthode n'est sensible que pour les « P.E.G. » de masse moléculaire inférieure à 4 000; de plus, il faut travailler à basse température avec les « P.E.G. » 200 et 400, pour réduire leur volatilité. Nous avons montré [4] que les grandeurs de rétention sont fonction du nombre de groupements fonctionnels OH; la masse moléculaire moyenne mesurée est $\overline{M}_n$.

La viscosimétrie a été employée avec succès, ainsi que la chromatographie avec perméation de gel (G.P.C.), et le couplage de ces deux méthodes.

Les intensités des signaux obtenus par la RMN du carbone-13 des polyéthylène glycols ont pu être reliées à leur masse moléculaire $\overline{M}_n$ [5], mais la méthode est longue et coûteuse, et elle est inopérante lorsque la masse $\overline{M}_n$ dépasse 1 500.

L'emploi de la spectrométrie infrarouge a été préconisé pour la détermination de la masse moléculaire moyenne des polymères ayant une fonction absorbant en infrarouge ([6], [7]).

Les produits utilisés ont une masse moléculaire moyenne annoncée par le fournisseur (Fluka).

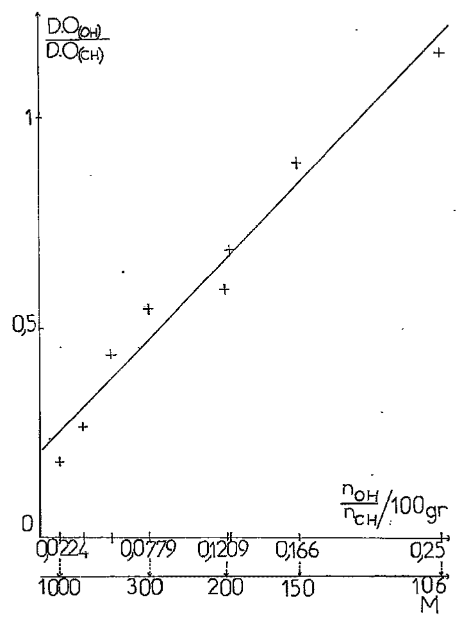
Nous avons préalablement vérifié ces masses moléculaires moyennes par chromatographie en phase gazeuse, et par G.P.C. couplée avec la viscosimétrie.

ANALYSE DES « P.E.G. » PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Chromatographie.* — « I.G.C. 16 (Intersmat) » avec F.I.D.

Colonne. — 1 m de long pour P.E.G. 200 et 300. 0,50 m de long pour P.E.G. 400.

Programmation de température. — T initiale = 150°C et vitesse de programmation = 8°C/mn.

Phase stationnaire « Tenax » [8], un polymère poreux. Les « P.E.G. » sont chromatographiés en l'état sans estérification préalable. Les analyses quantitatives sont réalisées en utilisant comme étalon-interne le tétraéthylèneglycol (M = 194). Les constantes de dosage ont été déterminées avec les « P.E.G. » purs de masse moléculaire inférieure à 194, et elles varient linéairement avec la masse moléculaire. Nous avons extrapolé les valeurs des constantes de dosage des « P.E.G. » non commercialisés à l'état pur [9].



Variation du rapport des densités d'absorption D.OH sur $D.CH_2$ en fonction du rapport des nombres de groupements OH et CH_2.

Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_p$ sont déterminées par les relations classiques :

$$(1) \qquad \overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \qquad \overline{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i},$$

dans lesquelles N_i est le nombre de macromolécules de masse moléculaire M_i.

Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau.

DÉTERMINATION DES « P.E.G. » PAR VISCOSIMÉTRIE. — Viscosimétrie du type Ostwald avec un capillaire de diamètre : 0,4 mm. Solvant : chloroforme. La viscosité intrinsèque [η] est déterminée par extrapolation de la viscosité réduite et de la viscosité logarythmique pour la concentration nulle du solvant. Les valeurs de [η] obtenues coïncident assez bien avec les valeurs citées antérieurement ([10], [11]). La relation de Mark-Houwink s'applique très bien à nos valeurs, avec un coefficient de corrélation $r^2 = 0,99$.

$$(2) \qquad [\eta] = K.[M]^\alpha \quad \text{avec} \quad K = 15.10^{-5} \quad \text{et} \quad \alpha = 0,57, \; 150 < \text{P.E.G.} < 2000.$$

DÉTERMINATION DES « P.E.G. » PAR G.P.C. — La chromatographie liquide classique a été employée [12], mais la chromatographie avec perméation de gel est préférable dès lors que l'adsorbant a une porosité convenable. Nous avons utilisé le « μ-Styragel » (Waters) 100 Å [13] avec diamètre moyen des grains de 10 μ.

TABLEAU

Valeurs de $\overline{M}_n$ *et* $\overline{M}_p$ *par chromatographie*

	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_p$	RMN [5]
P.E.G. 200........	193,5	206	194
P.E.G. 300........	272	285	285
P.E.G. 400........	371	386	420

Colonne. — 30 cm long, 7,8 mm diamètre intérieur.

Chromatographe liquide. — « Waters 244 » avec réfractomètre.

Solvant. — Chloroforme. Débit : 1 cm^3/mn.

Les temps de rétention obtenus varient de façon linéaire avec Ln [η] M, comme un grand nombre de polymères [14], lorsque les « P.E.G. » ont une masse moléculaire comprise entre 150 et 1000. Le calibrage est réalisé avec le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

DÉTERMINATION DES « P.E.G. » PAR INFRAROUGE. — Spectrophotomètre infrarouge « Perkin Elmer 457 » à double faisceau avec deux cuves de 1 mm d'épaisseur. Solvant : chloroforme. Concentration en « P.E.G. » : 2% pour les P.E.G. < 1000, et 4% pour les P.E.G. > 1000. Nous avons vérifié la linéarité du signal avec la concentration entre 0 et 4% en poids. La sensibilité de la méthode permet une mesure pour un P.E.G. 6000, avec une concentration de 4%.

Les bandes d'absorption considérées sont : pour OH— = 3 400 cm^{-1} et pour CH_2 = 2 850 cm^{-1}.

Nos valeurs correspondent aux valeurs citées antérieurement [15].

Nous obtenons une variation linéaire de la densité optique D.O. pour la bande OH avec le nombre de groupements OH. Nous avons représenté la variation du rapport des D.O. pour les bandes OH et CH_2 en fonction du nombre de groupements OH dans 100 g de P.E.G.

Ainsi, la spectrométrie infrarouge permet de déterminer la masse moléculaire moyenne $\overline{M}_n$ des « P.E.G. ». Une correction peut être faite pour l'eau présente dans le « P.E.G. », soit en distinguant les bandes d'absorption, soit en effectuant un dosage sélectif de l'eau.

(*) Remise le 9 avril 1979 et acceptée le 23 avril 1979.

[1] H. PUSCHMANN, *Fette Siefen Austrichmittel*, 651, 1963, p. 5.
[2] C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.
[3] W. O. MCREYNOLDS, *Gas Chromatography Retention Data*, Preston Technical Abstracts Co., Evanston III, 1966.
[4] S. A. TALEB-BENDIAB et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatog.*, 107, 1975, p. 15.
[5] M. F. GRENIER-LOUSTALOT, J. BONASTRE et P. GRENIER, *Analysis*, 5, 1977, p. 391.
[6] KWANG-TING LIU, *J. Chin. Chem. Soc (Taipei)*, 17, 1970, p. 108.
[7] VON G. LANGBEIN, *Kolloïd-Zeitschrift und Zeit schrift für Polymer*, B.200, (1), 1964, p. 10.
[8] Applied Science Laboratories Inc., Technical Bull., 24, Tenax G. C.
[9] J. P. FLETCHER et H. E. PERSINGER, *J. Polym. Sc.*, Part A 1, 6,(4), 1968, p. 1025.
[10] V. G. MUH, *Kolloïd-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymer*, B.196, 1964, p. 140.

[11] *Handbook of Polymer*, J. Brandrup et E. H. Immergut, éd.
[12] L. P. Turner et D. McCullough, *J. Amer. Oil Chemists'Soc.*, 53, 1976, p. 691.
[13] X. Delamare, *Waters Associates-Interoffice*, Memo General, janvier 1976.
[14] Z. Grubisci, P. Rempp et H. Benoit, *J. Polym. Sc.*, B, 5, 1967, p. 753.
[15] *Handbook I. R.*, The Aldrich Library of I. R. Spectra, 2nd ed., C. J. Pouchert, éd., p. 123.

U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-P.-Michelon,* 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Nouveaux « clusters » dans les chalcogénures ternaires dérivant du molybdène (II) :* Mo_9, Mo_{12}, $(Mo_3)^1_\infty$. Note (*) de **Michel Potel, Roger Chevrel, Marcel Sergent, Michel Decroux** et **Oystein Fischer**, transmise par Paul Hagenmuller.

Il est montré qu'il existe dans les chalcogénures de molybdène dérivant du Mo (II) des « clusters » métalliques originaux de molybdène : Mo_9, Mo_{12}, $(Mo_3)^1_\infty$ *dans des motifs* Mo_9X_{11}, $Mo_{12}X_{14}$ *et* $(Mo_3X_3)^1_\infty$ (X = chalcogène).

New metallic Mo_9, Mo_{12}, $(Mo_3)^1_\infty$ *clusters in* Mo_9X_{11}, $Mo_{12}X_{14}$ *and* $(Mo_3X_3)^1_\infty$ *units (X = chalcogen) have been obtained in molybdenum chalcogenides from Mo (II).*

Les chalcogénures dérivant du Mo (II), Mo_6X_8 et $M_x^{n+}Mo_6X_8$ ([1], [2]) (X = S, Se, Te) sont caractérisés par le motif Mo_6X_8 : le molybdène y forme un « cluster » octaédrique Mo_6 inscrit dans un cube de chalcogènes X_8 (*fig.* 1). Entre ces motifs, apparaissent, d'une manière tridimensionnelle, des canaux occupés par les cations M^{n+}, d'une façon soit désordonnée

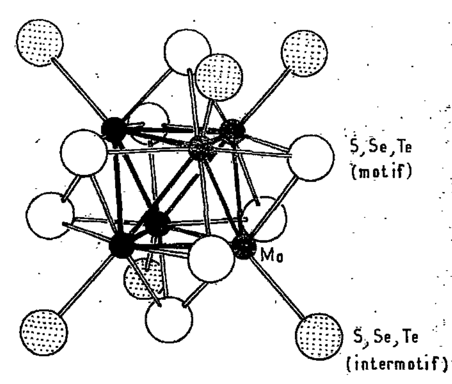


Fig. 1. — Motif Mo_6X_8 dans les phases MMo_6X_8.

pour les petits cations [3], soit localisée dans le site cubique origine pour les gros [4]. Tous ces composés cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe spatial R $\bar{3}$). Certaines de ces phases présentent des propriétés supraconductrices exceptionnelles : T_c de l'ordre de 12 à 15 K, champs critiques très élevés, de 500 à 700 kG [5], coexistence magnétisme-supraconductivité [6].

Nous présentons ici de nouveaux composés dérivant du Mo (II) et contenant de nouveaux types de « clusters » : Mo_9, Mo_{12} et $(Mo_3)^1_\infty$ provenant de la condensation progressive de « clusters » Mo_6. Ces composés existent dans les chalcogénures ternaires de Mo lorsque M est un gros cation; l'exemple étudié ici sera le système K-Mo-S.

Étude du système K-Mo-S. — L'étude de ce système a été faite pour des rapports S/Mo voisins de 1. Les réactions sont effectuées en tubes de silice scellés sous vide, à des températures comprises entre 800 et 1 200°C. Les composés nouveaux obtenus, au nombre de quatre, sont stables à l'air, leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau.

(1) *Composés de type* $K_xMo_6S_8$ $(x \simeq 1)$: « *cluster* » Mo_6. — Le nouveau composé $K_xMo_6S_8$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe spatial R $\bar{3}$), et est isotype des

TABLEAU

Composés à « clusters » métalliques dérivant du Mo(II) dans le système K-Mo-S

S/Mo	Phases dans K-Mo-S	Groupe spatial	Paramètres cristallins	« Clusters »
1,33....	$K_xMo_6S_8$ $x \simeq 1$	Système rhomb. $R\bar{3}$	$a_R = 6{,}58$ Å, $\alpha_R = 89°14$, $V_R = 285$ Å^3 $a_H = 9{,}24$ Å, $c_H = 11{,}57$ Å, $Z_R = 1$	Mo_6 Isotypes de Mo_6X_8 [1]
1,26....	$K_2Mo_{15}S_{19}$	Système rhomb. $R\bar{3}c$	$a_R = 19{,}51$ Å, $\alpha_R = 27°77$, $V_R = 1\,423$ Å^3 $a_H = 9{,}36$ Å, $c_H = 56{,}22$ Å, $Z_R = 2$	Mo_9 et Mo_6
1,22....	$K_2Mo_9S_{11}$	Système rhomb. $R\bar{3}$	$a_R = 13{,}13$ Å, $\alpha_R = 41°34$, $V_R = 892$ Å^3 $a_H = 9{,}27$ Å, $c_H = 35{,}97$ Å, $Z_R = 2$	Mo_{12} et Mo_6
1........	$K_2Mo_6S_6$	Système hexag. $P6_3/m$	$a_H = 8{,}76$ Å, $c_H = 4{,}42$ Å, $V_H = 297$ Å^3, $Z = 1$	$(Mo_3)^1_\infty$

phases $M_xMo_6X_8$ ([1], [2]). Sa structure est caractérisée par des motifs Mo_6X_8 de symétrie C_{3i} [symétrie idéale D_{3d} (*fig.* 1)].

(2) *Composés de type* $K_2Mo_{15}S_{19}$ *: nouveau « cluster »* Mo_9. — $K_2Mo_{15}S_{19}$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}c$). Il est isotype de $In_2Mo_{15}Se_{19}$ dont nous avons déterminé la structure sur monocristal [7]. Des composés séléniés isotypes $M_2Mo_{15}Se_{19}$ sont également obtenus pour M = Tl, Ba, K [7].

L'étude structurale a montré que $K_2Mo_{15}S_{19}$ s'écrit : $K_2(Mo_6S_8)(Mo_9S_{11})$. Sa structure peut se décrire à l'aide d'un assemblage de files identiques, parallèles à l'axe $\bar{3}$, dont la séquence est : (Mo_6S_8)-K-(Mo_9S_{11})-K... Si le motif Mo_6S_8 est identique à celui des phases MMo_6X_8, le nouveau motif Mo_9S_{11} est original : il est constitué d'un « cluster » métallique Mo_9 résultant de la fusion de deux octaèdres Mo_6 par mise en commun d'une face triangulaire. Les soufres sont de deux types : huit soufres pontent chacun une face triangulaire Mo_3, d'une manière analogue à celle rencontrée dans le motif Mo_6X_8 (*fig.* 1), et les trois soufres médians pontent chacun deux faces (*fig.* 2 *a*). La symétrie ponctuelle du motif est D_3 (symétrie idéale : D_{3h}).

En associant un petit cation aux gros cations, il est possible d'obtenir une variante de la phase précédente. Ainsi, $In_{\sim 3}Mo_{15}Se_{19}$ [8] possède-t-elle deux types d'atomes d'indium et la formule structurale est : $In^{III}_{\sim 1}In^{I}_2(Mo_6Se_8)(Mo_9Se_{11})$. La structure peut être décrite par l'assemblage de deux types de files parallèles à l'axe **c** hexagonal. La séquence dans ces deux files est respectivement

$(Mo_6Se_8)In^{III}_{\sim 1}(Mo_6Se_8)\ldots$ (file 1) et (Mo_9Se_{11})-In^I-In^I-$(Mo_9Se_{11})\ldots$ (file 2)

La symétrie ponctuelle du motif est ici C_{3h} (symétrie idéale : D_{3h}).

(3) *Composés de type* $K_2Mo_9S_{11}$ *: nouveau « cluster »* Mo_{12}. — $K_2Mo_9S_{11}$ cristallise dans le système rhomboédrique, avec le groupe spatial $R\bar{3}$. La structure complète déterminée pour $Tl_2Mo_9S_{11}$ [7], qui lui est isotype, montre que $K_2Mo_9S_{11}$ s'écrit : $K_2(Mo_6S_8)(Mo_{12}S_{14})$, avec comme séquence d'empilement suivant **c** hexagonal :

$$(Mo_6S_8)\text{-K-K-}(Mo_{12}S_{14})\text{-K-K}\ldots.$$

Le nouveau « cluster » Mo_{12} (*fig.* 2 *b*) peut être considéré comme résultant de la fusion de trois octaèdres Mo_6 par mise en commun de faces triangulaires (*fig.* 2 *b*) : nous avons encore ici huit faces triangulaires de molybdène pontées par huit soufres; les six soufres médians pontent chacun deux faces triangulaires de molybdène. La symétrie ponctuelle du motif $Mo_{12}S_{14}$ est C_{3i} (symétrie idéale D_{3d}), comme dans Mo_6X_8.

(4) *Composés de type $K_2Mo_6S_6$: polymérisation monodimensionnelle des « clusters » Mo_6.* — On remarque que la relation entre les motifs Mo_6X_8, Mo_9X_{11} et $Mo_{12}X_{14}$ est la somme de plans (Mo_3X_3) :

$$Mo_6X_8 \xrightarrow{+Mo_3X_3} Mo_9X_{11} \xrightarrow{+Mo_3X_3} Mo_{12}X_{14} \rightarrow \ldots \xrightarrow{+Mo_3X_3} (Mo_3X_3)^1_\infty.$$

S/Mo	1,33	1,22	1,17		1

La phase limite $K_x(Mo_3X_3)^1_\infty$ n'est autre que $K_2Mo_6S_6$ de symétrie hexagonale. Des composés isotypes ont d'ailleurs été obtenus pour M=Rb, Cs avec les sulfures, et pour M=Na, K, Tl avec les séléniures. L'étude structurale réalisée sur monocristal pour $Tl_2Mo_6Se_6$ a d'ailleurs confirmé cette hypothèse. La distance la plus courte Mo-Mo entre deux files $(Mo_3)^1_\infty$ est de 6,34 Å, donnant à cette série de composés un caractère conducteur monodimensionnel très marqué [7].

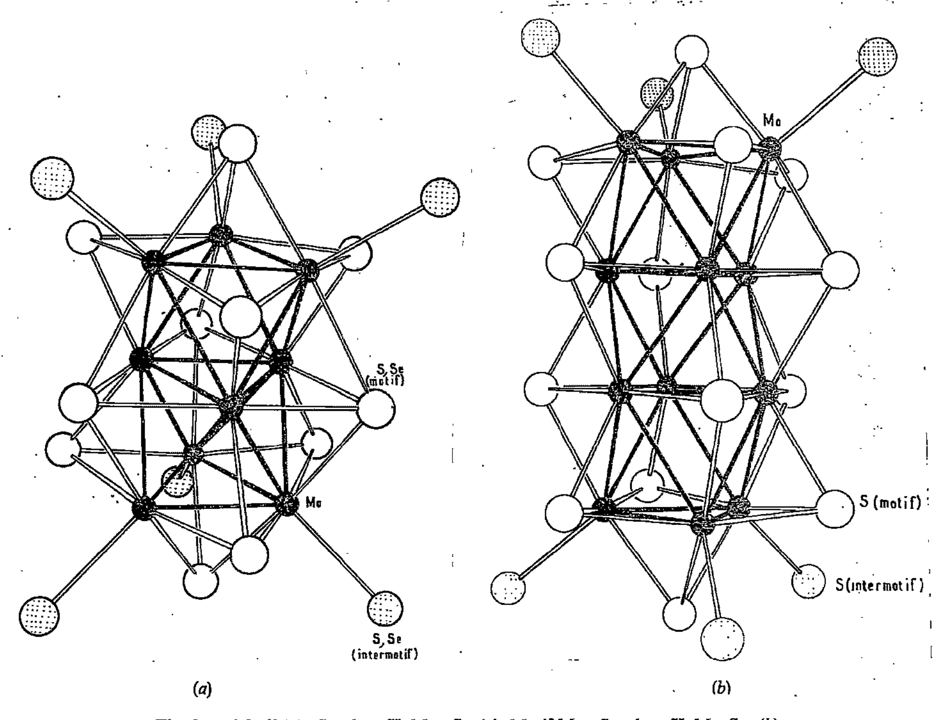


Fig. 2. — Motif Mo_9S_{11} dans $K_2Mo_{15}S_{19}$ (a). Motif $Mo_{12}S_{14}$ dans $K_2Mo_9S_{11}$ (b).

CONCLUSION. — Nous avons montré qu'il existait, dans les chalcogénures de molybdène, des « clusters » d'ordre supérieur aux « clusters » octaédriques Mo_6. Leur filiation structurale se fait sur la base d'un empilement de motifs plans Mo_3X_3 en position alternée, suivant un axe, tendant à accentuer leur caractère monodimensionnel. Ces nouvelles phases sont conductrices, certaines même supraconductrices. Le caractère anisotrope de leurs propriétés est particulièrement remarquable.

(*) Remise le 2 mai 1979.

[1] R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 515.

[2] M. SERGENT, R. CHEVREL et J. PRIGENT, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1487.

[3] J. GUILLEVIC, O. BARS et D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.*, 5, 1973, p. 335.

[4] M. MAREZIO, P. D. DERNIER, J. K. REMEIKA, E. CORENZWIT et B. T. MATTHIAS, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 657; J. GUILLEVIC, O. BARS et D. GRANDJEAN, *Acta Cryst.*, B32, 1976, p. 1338.

[5] O. FISCHER, M. DECROUX, S. ROTH, R. CHEVREL et M. SERGENT, *J. Phys.*, C8, 1975, L474.

[6] M. ISHIKAWA et O. FISCHER, *Solid State Comm.*, 24, 1977, p. 747.

[7] Publications à paraître.

[8] A. GRUTTNER, K. YVON, R. CHEVREL, M. POTEL, M. SERGENT et B. SEEBER, *Acta Cryst.*, B35, 1979, p. 285; R. CHEVREL, M. SERGENT, B. SEEBER, O. FISCHER, A. GRUTTNER et K. YVON, *Mat. Res. Bull.* (accepté pour publication); B. SEEBER, M. DECROUX, O. FISCHER, R. CHEVREL, M. SERGENT et A. GRUTTNER, *Solid State Comm.* (à paraître).

M. P., R. C. et M. S. : *Laboratoire de Chimie minérale B, L.A. C.N.R.S., n° 254 (Chimie et Cristallochimie des Éléments de Transition), Université de Rennes-I, avenue du Général-Leclerc,* 35042 *Rennes Cedex;*

M. D. et O. F. : *Département de Physique de la Matière condensée, Université de Genève,* 1211 *Genève* 4, *Suisse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système Ag_2Te-Ga_2Se_3-$PbTe$.*
Note (*) de **François Mayet** et **Marc Roubin**, présentée par Georges Champetier.

Dans le système Ag_2Te-Ga_2Se_3-$PbTe$, les diagrammes de phases Ag_2Te-Ga_2Se_3 et Ga_2Se_3-$PbTe$ ont été déterminés par analyse thermique différentielle et par diffraction X. Le système Ga_2Se_3-$PbTe$ ne présente qu'un eutectique. Dans le système Ag_2Te-Ga_2Se_3, il apparaît nne phase nouvelle $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$ à fusion congruente qui cristallise dans un réseau quadratique type chalcopyrite. Les valeurs des paramètres sont $a=6{,}054$ Å et $c=11{,}127$ Å.

In the Ag_2Te-Ga_2Se_3-$PbTe$ system, the Ag_2Te-Ga_2Se_3 and Ga_2Se_3-$PbTe$ phase equilibria were determined by differential thermal analysis and X-ray diffraction. The Ga_2Se_3-$PbTe$ system shows only one eutectic; in the Ga_2Se_3-Ag_2Te system a new phase appears, $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$, which melts congruently and crystallizes in a quadratic structure of chalcopyrite type. The values of the parameters are $a=6{,}054$ and $c=11{,}127$ Å.

INTRODUCTION. — Les chalcogénures mixtes renfermant de l'argent ont fait l'objet de nombreux travaux concernant leurs structures très variées et leurs caractéristiques physicochimiques ([6] à [9]) susceptibles d'applications dans différents domaines ([10] à [13]). Pour notre part nous avons montré que certaines de ces combinaisons pouvaient être utilisées dans l'élaboration d'éléments sensibles de capteurs spécifiques aux ions métalliques [14]. Dans le cadre de ces recherches la connaissance du diagramme d'équilibre de phases se révèle particulièrement importante pour préciser le domaine d'existence des composés étudiés. Dans la présente Note nous examinons des systèmes comportant de l'argent, du gallium et du plomb.

Dans le système quinaire réciproque Ag_2Te-Ga_2Se_3-$PbTe$, seul le diagramme de phase Ag_2Te-$PbTe$ a été étudié. Il comporte un eutectique à 35 moles % de tellurure de plomb, fondant vers 700°C. Cependant, les différents auteurs ne donnent pas la même interprétation de la partie du diagramme riche en Ag_2Te où existe un domaine de solution solide. Pour Wald [1], la solution solide se transforme par réaction eutectoïde à 475°C, température à laquelle la deuxième transformation de Ag_2Te est stabilisée, alors que pour Blachnik et Gather [2], la même solution solide se forme par réaction péritectique à 878°C. D'après les essais que nous avons effectués sur ce système, c'est l'hypothèse de Blachnik et Gather qui nous paraît la plus vraisemblable.

Nous nous proposons de tracer les diagrammes de phases des systèmes Ag_2Te-Ga_2Se_3 et $PbTe$-Ga_2Se_3.

TECHNIQUES D'ÉTUDE. — Les composés de base Ag_2Te et $PbTe$ sont préparés par union directe des éléments (pureté 99,999 %) en ampoule de silice scellée sous vide. Le séléniure de gallium Ga_2Se_3 est élaboré par action du séléniure d'hydrogène sur l'oxyde Ga_2O_3 à 800°C selon une technique utilisée au laboratoire [3]. Ces mélanges en proportions convenables sont ensuite mis en ampoule de silice scellée sous vide, portés au-dessus de leur point de fusion pendant une dizaine d'heures et recuits à une température adéquate pendant quelques jours.

Les phases ont été identifiées par analyse radiocristallographique à la température ambiante à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff avec le rayonnement Cu K_α. Pour préciser les transformations à l'état solide en fonction de la température, nous avons utilisé une chambre de diffraction Guinier-Lenne de fabrication « Enraf-Nonius ». Ce dispositif nous a permis pour différentes compositions de contrôler de façon continue sous atmosphère inerte toute modification de structure.

Les diagrammes de phases ont été établis par analyse thermique différentielle avec un micro-analyseur « Setaram »; les échantillons de 20 à 25 mg sont placés en ampoules de silice de dimensions et de forme appropriées scellées sous vide. La vitesse de chauffe est de

$25°C.mn^{-1}$; nous avons fait l'étude au chauffage et au refroidissement pour chaque composition.

DIAGRAMMES DE PHASES. — Les compositions sont exprimées par le rapport des concentrations molaires

$$f=\frac{PbTe}{PbTe+Ga_2Se_3} \quad \text{et} \quad f=\frac{Ag_2Te}{Ag_2Te+Ga_2Se_3}$$

pour les systèmes Ga_2Se_3-PbTe et Ga_2Se_3-Ag_2Te respectivement.

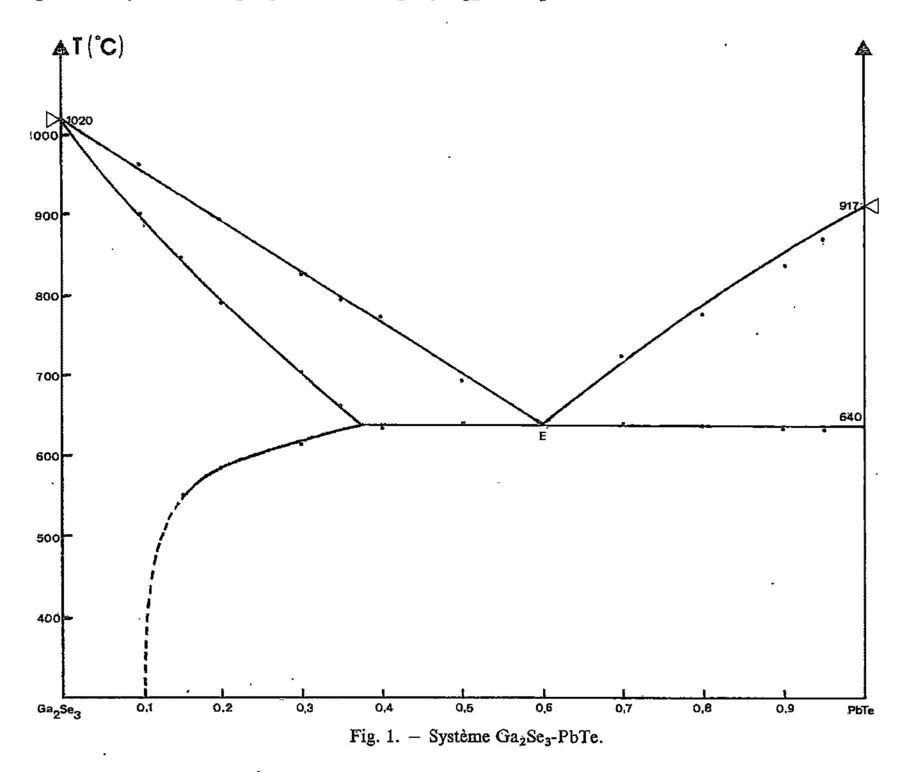


Fig. 1. — Système Ga_2Se_3-PbTe.

1. *Système Ga_2Se_3-PbTe*. — Le diagramme de phases représenté sur la figure 1, met en évidence un eutectique à 40 moles % de séléniure de gallium, composition fondant à 640°C et un domaine de solution solide à base de Ga_2Se_3. La miscibilité de PbTe dans Ga_2Se_3 atteint environ 38 moles % à la température de l'eutectique.

2. *Système Ga_2Se_3-Ag_2Te*. — Le diagramme de phases représenté sur la figure 2 fait apparaître une phase inédite $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$ qui présente un point de fusion congruent à 731°C et une transformation allotropique à 490°C. De part et d'autre de ce composé, on observe deux eutectiques pour des compositions de 43 et 85 moles % de tellurure d'argent, fondant respectivement à 712 et 690°C. Il existe un domaine de solution solide à base de séléniure de gallium, la miscibilité de Ag_2Te dans Ga_2Se_3 atteignant environ 30 moles % à la température de l'eutectique. Du côté très riche en tellurure d'argent, on trouve un faible

domaine de solution solide qui se décompose par réaction eutectoïde à 660°C. La deuxième transformation allotropique de Ag_2Te (cubique faces centrées-cubique centré) est stabilisée à cette température dans tout le domaine où le tellurure d'argent est présent. Bien que l'intervalle de composition où cette solution solide existe soit faible, nous avons pu par trempe confirmer sa présence.

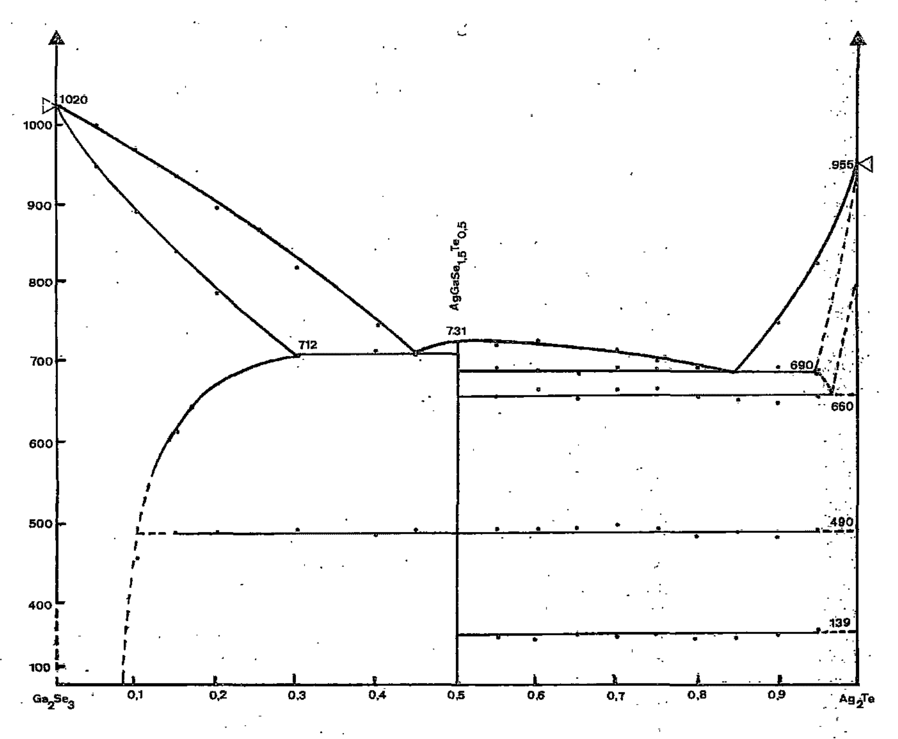


Fig. 2. — Système Ga_2Se_3-Ag_2Te.

3. *Étude cristallographique de* $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$. — Une première étude cristallographique de cette phase a été effectuée à la température ambiante à partir d'un diffractogramme de poudre. Le tableau donne les distances interréticulaires mesurées et calculées dans l'hypothèse d'un réseau tétragonal type chalcopyrite, les indices *h k l* correspondants ainsi qu'une estimation du rapport des intensités à la raie la plus intense.

Un affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés conduit aux valeurs suivantes des paramètres :

$$a = 6{,}054 \pm 0{,}016 \text{ Å}; \qquad c = 11{,}127 \pm 0{,}037 \text{ Å}.$$

Pour compléter cette étude, nous avons envisagé de construire le diagramme de phases de la section $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$-PbTe. D'après les analyses thermiques et radiocristallographiques effectuées sur différents mélanges, cette section ne semble pas être quasi binaire.

TABLEAU

h k l	d lues (Å)	d calc (Å)	I/I_0 obs	h k l	d lues (Å)	d calc (Å)	I/I_0 obs
0 1 1	5,30	5,317	10	1 1 6	1,70	1,701	50
1 1 2	3,38	3,392	100	2 3 1	1,66	1,660	5
0 1 3	3,16	3,162	10	2 3 3	1,53	1,529	5
1 2 1	2,63	2,630	30	0 4 0	1,51	1,513	40
1 2 3	2,18	2,186	5	1 4 1	1,45	1,455	5
2 2 0	2,15	2,140	80	0 0 8	1,39	1,390	30
0 2 4	2,04	2,048	90	3 3 2	1,38	1,382	30
0 3 1	1,98	1,985	10	0 4 4	1,33	1,329	40
1 3 2	1,81	1,810	80	2 4 4	1,215	1,217	50
1 2 5	1,72	1,79	5				

CONCLUSION. — L'étude du système quinaire réciproque Ag_2Te-Ga_2Se_3-**PbTe** nous a permis de construire les diagrammes de phases Ag_2Te-Ga_2Se_3 et PbTe-Ga_2Se_3; dans le système Ag_2Te-Ga_2Se_3, nous avons pu mettre en évidence une phase quaternaire nouvelle $AgGaSe_{1,5}Te_{0,5}$ du type I-III (VI-VI)$_2$ cristallisant dans un réseau quadratique type chalcopyrite, structure caractéristique des composés I-III-VI$_2$ avec I = Cu ou Ag et III = Ga ou In ([4], [5]).

(*) Remise le 26 février 1979 et acceptée, après révision, le 23 avril 1979.

[1] F. WALD, *J. Less Commom Metals*, 13, (6), 1967, p. 579.
[2] R. BLACHNIK et B. GATHER, *J. Less Common Metals*, 60, 1978, p. 25.
[3] J. DESCOS et J. M. PÂRIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 706.
[4] L. S. PALATNIK et E. K. BELOVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater*, 3, (6), 1967, p. 967.
[5] E. PARTHE, *Cristallochimie des structures tétraédriques*, Gordon et Breach, Paris, 1972.
[6] J. P. DELOUME, R. FAURE, H. LOISELEUR et M. ROUBIN, *Acta Cryst.*, B.34, 1978, p. 3189.
[7] N. RYSANEK, P. LARUELLE et A. KATTY, *Acta Cryst.*, B.32, 1976, p. 692.
[8] M. ROMAND, M. ROUBIN et J. P. DELOUME, *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.*, 13, 1978, p. 229.
[9] M. ROMAND, M. ROUBIN et J. P. DELOUME, *J. Sol. State Chem.*, 25, 1978, p. 59.
[10] R. C. J. DRAPER et A. MILLER, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 35, 1977, p. 265.
[11] J. C. MIKKELSEN et H. KILDAL, *J. Appl. Phys.*, 49, 1978, p. 426.
[12] A. JAYARAMAN, P. D. DERNIER, H. M. KASPER et R. G. MAINES, *High Temp. High Pressures*, 9, 1977, p. 97.
[13] G. BRANDT et V. KRAMER, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 1381.
[14] J. P. DELOUME, J. J. FOMBON, F. LANCELOT, J. PÂRIS, M. ROUBIN, J. TACUSSEL et J. C. VERDIER, Brevet ANVAR, n° 7413272.

Laboratoire de Chimie minérale-III,
Université Claude-Bernard - Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés de l'acide cis-époxy-1.2-propylphosphonique.* Note (*) de **Pierre-Étienne Chabrier, Nguyen Thanh Thuong, Marcel Chassignol** et **Pierre Chabrier**, présentée par Henri Normant.

La forme lévogyre de l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique (fosfomycine) a fait l'objet de nombreux travaux en raison de ses propriétés antibiotiques. Les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation de cet acide ainsi que de nouveaux anhydrides mixtes en dérivant. Ils étudient quelques propriétés chimiques de ces anhydrides en rapport avec le mécanisme de leur action biologique.

Many studies have been done on the levorotatory form of cis-1,2-*epoxy-propylphosphonic acid (phosphonomycin), because of its antibiotic properties. The authors describe a new method of synthesis of that acid, and new mixed-anhydride derivatives. Some chemical properties of these anhydrides are studied according to their biological action mechanism.*

La « fosfomycine », forme lévogyre de l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique (I), possède des propriétés antibiotiques mises en évidence par Hendlin et coll. [1], la forme (*d*) de ce même acide manifestant une action antibiotique négligeable.

Nous avons montré récemment ([2], [3], [4]) que la forme (*d*) de l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique possède des propriétés « antibilharziennes » que la forme (*l*) ne partage pas. Nous avons également montré [5] que, selon la nature de A, le spectre antibiotique d'anhydrides (II) variait de façon significative.

cis $CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} - P(=O)(O^{\ominus})_2$

(I)

cis $CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH} - P(=O)(O^{\ominus}) - O - P(A)(=O)(O^{(-)})Y$

(II)

Dans cette Note, nous décrivons une nouvelle méthode de préparation de l'acide (I) et des anhydrides mixtes (II). Nous indiquons quelques propriétés chimiques de ces produits (II) en rapport avec le mécanisme de leur action biologique.

ACIDE *cis*-ÉPOXY-1.2-PROPYLPHOSPHONIQUE. — Dans une récente Note [6], nous avons montré que l'action de l'alcool propargylique sur le phosphite de triméthyle en présence de triméthylamine, conduisait après transposition au O-méthylpropynylphosphonate de méthyle et de tétraméthylammonium (III) avec d'excellents rendements.

$$CH \equiv C-CH_2OH + (CH_3O)_3-P \xrightarrow{N(CH_3)_3} CH_3C \equiv C-P(=O)(OCH_3)O^{\ominus}\ \overset{\oplus}{N}(CH_3)_4 + CH_3OH$$

(III)

Ce composé (III), après hydrogénation catalytique sur Pd, conduit au propényl-*cis*-phosphonate de méthyle et de tétraméthylammonium (IV) qui, par hydrolyse acide, donne l'acide *cis*-propénylphosphonique (V). Cet acide (V), traité par de l'eau oxygénée, en présence d'un catalyseur, conduit à l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique racémique (VI).

Si on effectue l'époxydation en présence de (*l*) phényl-1 éthylamine on isole l'acide *cis* (*d*) époxy-1.2-propylphosphonique. Si l'on opère en présence de (*d*) phényl-1 éthylamine, on isole l'acide *cis* (*l*) époxypropylphosphonique.

Cis $CH_3-CH=CH-P(=O)(OCH_3)O^{\ominus}$ $\overset{\oplus}{N}(CH_3)_4$ (IV)

Cis $CH_3-CH=CH-P(=O)(OH)OH$ (V)

Cis $CH_3-CH-CH-P(=O)(O^{\ominus})O^{\ominus}$ (époxy) (VI)

ANHYDRIDES MIXTES (II). — A partir de l'une ou l'autre des formes de l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique (rac, *d*, *l*), on peut obtenir facilement les anhydrides (II) en utilisant les « phosphoimidazoliums » (VII), nouveaux intermédiaires de synthèse dont nous avons récemment décrit [7] la préparation et quelques propriétés.

(VII) + $CH_3-CH-CH-P(=O)(O^{\ominus})O^{\ominus}$ $\xrightarrow{CH_3CN}$ $CH_3-CH-CH-P(=O)(O^{\ominus})-O-P(=Y)(O^{\ominus})-A$ (II)

Le tableau I indique quelques nouveaux anhydrides préparés par cette méthode.

TABLEAU I

cis $CH_3-CH-CH-P(=O)(ONa)-O-P(=Y)(ONa)-A$

N°	Forme	Y	A	Rdt (%)
1.....	±	O	CH_3	70
2.....	±	O	CH_3O	80
3.....	±	O	C_2H_5O	80
4.....	±	O	C_3H_7O	75
5.....	−	O	OC_2H_5	70
6.....	+	O	OC_2H_5	85
7.....	−	S	OC_2H_5	80
8.....	+	S	OC_2H_5	75

La structure de ces anhydrides a été déterminée par RMN et par leur analyse élémentaire.

PROPRIÉTÉS DES ANHYDRIDES MIXTES (II). — Kahan et Cassidy ont montré [8] que le mécanisme de l'action antibiotique de la « fosfomycine » débute par la fixation de ce composé après ouverture du pont « époxy » sur un groupement « cystéine » de l'U.D.P. Gluc.N-acét-pyruvyltransférase; cette fixation a pour effet de stopper l'action enzymatique indispensable à l'action bactérienne. La diversité *in vivo* des spectres antibiotiques des quelques anhydrides étudiés suggère que la réactivité » du pont époxy varie selon la molécule considérée.

Nous nous sommes proposé d'évaluer la vitesse d'ouverture du pont époxy de quelques anhydrides comparativement à celle de l'acide (I), ainsi que la vitesse d'hydrolyse de la liaison $P(=O)-O-P(=O)$ de quelques anhydrides comparativement entre eux.

OUVERTURE DU PONT ÉPOXY. — Évaluation par RMN protonique en suivant le déplacement du groupement CH_3 de l'acide époxyprophylphosphonique vers les champs forts, intégration des pics en fonction du temps; (solution M/5 d'acide ou d'anhydrides dans une solution M/10 d'acide trichloracétique dans l'eau lourde à 36°, pH ~ 2).

HYDROLYSE DE L'ANHYDRIDE. — Suivie par le dosage potentiométrique par retour de la deuxième acidité libérée (solution M/10 d'anhydride en solution aqueuse, M/10 d'acide trichloracétique à 36°, pH ~ 2).

Le tableau II présente les résultats obtenus.

TABLEAU II

Composé n°	Temps de demi-réaction: Ouverture « époxy » (mn)	Temps de demi-réaction: Hydrolyse anhydride (h)
1	20	48
2	24	10
3	18	46
Acide *cis*-époxy-propylphosphonique	51	—

L'examen de ce tableau montre qu'en milieu acide (pH ~ 2) l'ouverture du pont époxy est beaucoup plus rapide que l'hydrolyse de l'anhydride. La vitesse d'ouverture du pont époxy varie significativement pour chaque anhydride et se montre, dans les cas étudiés, plus rapide que celle de l'acide *cis*-époxy-1.2-propylphosphonique.

(*) Remise le 23 avril 1979.

[1] D. HENDLIN, E. O. STAPLEY, M. JACKSON, H. WALLICK, A. K. MILLER et coll., *Science*, 166, 1969, p. 122.

[2] P. CHABRIER, NGUYEN THANH THUONG, C. WAROLIN et A. DODIN, *Bull. Soc. Pathologie Exotique*, 70, 1977, p. 166.

[3] P. CHABRIER, NGUYEN THANH THUONG, C. WAROLIN et A. DODIN, *Bull. Soc. Pathologie Exotique*, 70, 1977, p. 168.

[4] P. CHABRIER, NGUYEN THANH THUONG, C. WAROLIN et A. DODIN, *Bull. Soc. Pathologie Exotique*, 79, 1977, p. 222.

[5] P. CHABRIER, NGUYEN THANH THUONG, C. WAROLIN et A. DODIN, *Bull. Soc. Pathologie Exotique*, 70, 1977, p. 295.

[6] P. CHABRIER, NGUYEN HOANG PHUONG, NGUYEN THANH THUONG et P. E. CHABRIER, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 459.

[7] P. E. CHABRIER, NGUYEN THANH THUONG, M. CHASSIGNOL et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 379.

[8] F. M. KAHAN et P. J. CASSIDY, *Biochem.*, 1973, p. 1364.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine, C.N.R.S., D.R.E.T.,
1, *rue Haute*, 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination du mécanisme de formation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 et de dithiannes-1.4 à partir d'acétals α-halogénés.* Note (*) de **Gérard Giusti, Maurice Ambrosio, Robert Faure, Gérard Schembri, Emile-Jean Vincent** et **Claude Feugeas,** présentée par Henri Normant.

Le traitement d'acétals α-halogénés par de l'éthane dithiol conduit à la formation de dithiannes-1.4 et de dihydro-2.3 dithiins-1.4. L'utilisation de la RMN du carbone-13 nous a permis d'élucider le mécanisme de cette réaction d'expansion de cycle présentée par les dithiolannes-1.3.

Treatment of α-halogenated acetals with dithioglycol gives 1,4-*dithians and* 2,3-*dihydro* 1,4-*dithiins. The mechanism of this ring expansion has been elucidated by use of carbon*-13 *NMR.*

INTRODUCTION. — Nous avons montré [1] que les dihydro-2.3 dithiins-1.4. ainsi que certains dérivés fonctionnels du dithianne-1.4, pouvaient être obtenus lors de réactions classiques comme : (*a*) la dithioacétalisation de cétones bromées, (*b*) la transdithioacétalisation d'acétals α-bromés, (*c*) la bromuration de dithioacétals. Pour expliquer la formation de ces produits nous avons invoqué la formation intermédiaire d'un ion sulfonium cyclique **1**.

Br(−) H R2 (+) R1 S S

1

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Si la préparation de dihydro-2.3 dithiins-1.4 a déjà été signalée dans la littérature, par contre la formation de produits secondaires du type dithianne-1.4, obtenus en quantité non négligeable, n'a jamais été, du moins à notre connaissance, signalée. Seuls Parham et coll. [2] indiquent la formation concomitante d'un produit solide **4** et du dihydro-2.3 dithiin-1.4 **3** lors de la réaction de l'éthylène dithiol sur le diéthoxy-1.1 bromo-2 éthane **2**. L'analyse de ce composé solide, dont la structure n'a pu être déterminée, correspond à la formule brute $C_{10}H_{18}S_6$.

A partir des résultats expérimentaux obtenus précédemment, nous avons pensé que ce composé pouvait être le résultat de l'action d'une molécule d'éthane dithiol-1.2 sur deux molécules d'ion sulfonium dont nous envisagions la formation.

$BrCH_2CH(OEt)_2$ + $HSCH_2CH_2SH$ ⟶ **3** + $C_{10}H_{18}S_6$ **4**

2 [ion 1] + $HSCH_2CH_2SH$ ⟶ **5**
$R_1 = R_2 = H$

Fig. 1

A cet effet, nous avons repris les travaux de Parham et coll. [2], et isolé le produit solide **4**. L'analyse centésimale correspond bien à celle prévue pour le composé **5**. L'étude du spectre

de RMN protonique semble confirmer cette structure; par contre la RMN du carbone-13 indique la présence de deux composés. Le deuxième produit ne pouvant, du fait des analyses, être qu'un isomère de **5**, nous avons envisagé la formation éventuelle du composé **6** qui, en RMN du proton et sur un spectromètre de faible résolution, ne présente pas de différences fondamentales avec le dérivé **5**.

H, $CH_2SCH_2CH_2SCH_2$, H

6

Par contre, de par leur structure dithioacétal cyclique pour **6**, et dithioacétal « ouvert » pour **5**, ces composés doivent présenter une réactivité différente, en particulier en ce qui concerne les réactions d'hydrolyse.

Le composé **4** a été traité par le chlorure de sulfuryle [3]. Après les traitements habituels, on isole le produit **6** avec un rendement de 20 %. Il est à noter qu'à partir du spectre de carbone-13, nous avions évalué les pourcentages des différents produits comme étant égaux à 80 % pour **5** et 20 % pour **6**, ce qui montre bien la spécificité de cette réaction d'hydrolyse.

Afin de lever toute ambiguïté en ce qui concerne les résultats de la RMN du carbone-13, nous avons voulu synthétiser le thiobutyl-2 dithianne-1.4 suivant le schéma réactionnel [4] de la figure 2 :

$BrCH_2CH(OEt)_2$ (**2**) + NaSBu ⟶ $BuSCH_2CH(OEt)_2$ (**7**)

$HSCH_2CH_2SH$, $H^{(+)}$

H, CH_2SBu (**9**) ⟵ ✗⟶ H, SBu (**8**)

Fig. 2

En réalité l'analyse des spectres du proton et du carbone-13 montre que l'on obtient le composé **9** et non le composé **8**. Par ailleurs, nous avons synthétisé séparément le composé **6** selon le schéma réactionnel de la figure 3 :

$BrCH_2CH(OEt)_2$ (**2**) + $NaSCH_2CH_2SNa$ ⟶ $(CH(OEt)_2CH_2SCH_2)_2$ (**10**)

$HSCH_2CH_2SH$, $H^{(+)}$ ↓

H, $CH_2SCH_2CH_2SCH_2$, H (**6**)

Fig. 3

Les données de la littérature qui concernent la RMN du carbone-13 des dithiannes-1.4 ([5], [6]) ou des structures voisines [7] permettent de confirmer sans ambiguïté la structure du composé **5** précédemment envisagée.

PRODUITS OBTENUS. — **2** préparé suivant [8]; $É_{15}$ 66°; n_D^{20} 1,4418; Rdt 60%; RMN ^1H $H-C$ t 4,63; $O-CH_2-q$ 3,61; $Br-CH_2-d$ 3,32; $-CH_2-CH_3$ t 1,21.

3 $É_{15}$ 75°; n_D^{20} 1,6118; Rdt 53%; RMN ^1H $S-CH_2-CH_2-S$ s 3,22; $H-C=C-H$ s 6,07

4 F 112-113°; *analyses* : $C_{10}H_{18}S_6$, calculé %, C, 36,36; H, 5,43; trouvé %, C, 36,47; H, 5,45.

5 RMN ^{13}C (déplacements en parties par million par rapport au signal du TMS) C-1, 46,5; C-2, 35,3; C-5, 31,9; C-3, 29,8; C-4, 28,4.

6 F 117°; *analyses* : $C_{10}H_{18}S_6$, calculé %, C, 36,36; H, 5,43; trouvé %, C, 36,41; H, 5,44. RMN ^{13}C (déplacements en parties par million par rapport au signal du TMS) C-1, 54,0; C-2=C-3, 38,8; C-4, 41,9; C-5, 33,0.

7 $É_{15}$ 88°; n_D^{20} 1,4563; Rdt 43%; RMN ^1H $S-CH_2-CH-d$ 2,75; $-CH_2-CH_2-S$ t 2,59; $-O-CH_2-m$ 3,67; $H-C-O$ t 4,62.

9 $É_{0,2}$ 107°; n_D^{20} 1,5572; Rdt 60%; RMN ^1H $H-C-S$ t 4,67; $S-CH_2-d$ 2,88; $S-CH_2-CH_2-S$ s 3,28; $-CH_2-CH_2-S$ t 2,60; $-CH_2-CH_3$ t 0,89.

Analyses : $C_8H_{16}S_3$, calculé %, C, 46,19; H, 7,75; trouvé %, C, 46,26; H, 7,74.

10 $É_{0,1}$ 120°; n_D^{20} 1,4830; Rdt 75%. RMN ^1H $H-C-O$ t 4,49; $-O-CH_2-m$ 3,52; $-S-CH_2-m$ 2,61; $-CH_3$ t 1,15.

INTERPRÉTATION. — La formation des deux composés **5** et **6** peut s'expliquer par l'attaque nucléophile de l'éthane dithiol-1,2 sur les deux carbocations **11** et **12**, provenant d'un ion sulfonium cyclique obtenu après expulsion d'un ion bromure à partir du dérivé α-halogéné intermédiaire (*fig.* 4). Les rendements en produits **5** et **6** sont liés à la différence de stabilité des carbocations **11** et **12**.

Fig. 4

(*) Remise le 2 mai 1979.

[1] G. GIUSTI et G. SCHEMBRI, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 213.
[2] W. E. PARHAM, J. HEBERLING et H. WYNBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1169.
[3] M. HOJO et R. MASUDA, *Synthesis*, 10, 1976, p. 678.

[4] L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Thioethers*, dans S. PATAI, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Interscience, 1967, p. 593.

[5] J. A. HIRSCH et E. HAVINGA, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 455.

[6] E. L. ELIEL et D. KANDASAMY, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 3899.

[7] (*a*) R. E. DESIMONE, M. J. ALBRIGHT, W. J. KENNEDY et L. A. OCHRYMOWYCZ, *Org. Magn. Reson.*, 6, 1974, p. 583; (*b*) G. BARBARELLA, P. DEMBECH, A. GARBESI et A. FAVA, *Org. Magn. Reson.*, 8, 1976, p. 108.

[8] G. DARZENS et M. MEYER, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 292.

G. G., R. F. et E.-J. V. : *Laboratoire de Chimie organique physique, Université d'Aix-Marseille-III, rue Henri-Poincaré*, 13397 *Marseille Cedex* 4;

M. A., G. S. et C. F. : *Laboratoire de Synthèse organique B, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré*, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de l'indanedione-1.3 vis-à-vis des N-oxydes de pyridine et de la diméthyl-2.6 γ pyrone.* Note (*) de **Jean Amiel, Jean Ploquin, Louis Sparfel, Guillaume Le Baut** et **Robert Floc'h,** présentée par Marc Julia.

Les auteurs décrivent la réaction de N-oxydes de pyridine sur l'indanedione-1.3 permettant l'obtention de (pyridyl-2)-2 indanediones-1.3 ou α pyrophtalones. Le passage par la (4 H-pyrannylidène-4 yl)-2 indanedione-1.3 constitue une intéressante voie d'accès aux γ pyrophtalones N-substituées notamment dans la série des homologues diméthylés en 2'.6'.

The condensation of 1,3-indandione with quinoline N-oxides in acetic anhydride takes place also with pyridine, N-oxides. The yields in 2-(2-pyridyl)-1,3-indandiones or α pyrophtalones are nevertheless moderate. A new method to bring about synthesis of the γ isomers has also been investigated: 1,3-indandione condenses successfully with 2,6-dimethyl γ pyrone to give a 2-(4 H-pyran-4-ylidene)-1,3-indandione which is easily converted into γ pyrophtalones.

Dans la série des pyridyl-2 indanediones-1.3 isomères I, II et III, nous nous intéressons plus particulièrement aux (pyridyl-2 et -4)-2 indanediones-1.3 I et III communément appelées α et γ pyrophtalones. Ces composés se distinguent des (pyridyl-3)-2 indanediones -1.3 II ou β pyrophtalones par les possibilités de conjugaison et de transfert de charge et ils sont habituellement représentés sous la forme dihydropyridylidényl-2 indanedione-1.3 I' et III'.

R = I, II, III

I' III'

Les dérivés N-alkylés et dialkylamino-alkylés de I' et surtout III' possèdent d'intéressantes propriétés anticoagulante, anti-inflammatoire et antihistaminique [1]. Pour optimiser et si possible séparer ces actions, nous étudions les relations structures-activités en fonction de la nature et de la position des substituants soit sur l'hétérocycle, soit sur le groupe indanedione. Dans le cadre de ce travail, nous rapportons ici :

(1) l'application de la réaction des N-oxydes de pyridines sur l'indanedione-1.3 à l'obtention des α pyrophtalones **1**;

(2) la préparation de la (diméthyl-2.6 4 H-pyrannylidène-4 yl)-2 indanedione-1.3 **3** et son aminolyse en γ pyrophtalones N-substituées **4**.

α PYROPHTALONES. — Bien que les α et γ pyrophtalones soient couramment préparées par réaction des méthyl-2 et -4 pyridines sur les anhydrides phtaliques [2], les rendements restent modestes en série α; par ailleurs dans le cas des pyridines pluriméthylées en 2.4 et (ou) 6, il faut procéder à la séparation des isomères. La réactivité du N-oxyde de quinoléine vis-à-vis des composés à méthylène actif [3] permet d'obtenir, par condensation avec l'indanedione-1.3, des α quinophtalones ([4], [5]). Ceci nous a incités à préparer des α pyrophtalones

par la voie de N-oxydes de pyridine diversement substitués. La réaction réalisée dans l'anhydride acétique conduit à l'acétate de l'acétyl N-oxyde qui subit une substitution nucléophile avec départ du groupe acétoxyle.

Nos conclusions expérimentales sont les suivantes : la réaction doit être conduite de préférence à température ambiante surtout avec les N-oxydes de méthyl-2 ou même -4 pyridines où le groupe acyloxy peut migrer sur le méthyle [8] et exceptionnellement sur le carbone β [9]. Si le N-oxyde porte un groupe méthyle en 3, la condensation se fait exclusivement par le carbone 6 (α pyrophtalones **1** *b* et **1** *f* où $R_5=CH_3$). La structure de **1** *b* a pu être vérifiée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu en condensant la diméthyl-2.5 pyridine sur l'anhydride phtalique [10]; quant à **1** *f*, il présente bien en RMN un signal à $8,67.10^{-6}$ correspondant au proton β (R_3) nettement plus déblindé que le proton β′ (R_5) situé à $7,82.10^{-6}$ dans **1** *g* par exemple. La condensation se fait toujours en position α (2 ou 6) et elle échoue dans le cas du N-oxyde de diméthyl-2.6 pyridine où on n'isole que les produits de polycondensation de l'indanedione sur elle-même, notamment le tétramère connu [dibindone [11], F 335°C]. Avec la phényl-2 indanedione-1.3, le rendement en **2** reste modeste même après 3 jours de chauffage au reflux de l'anhydride acétique. Les caractéristiques des composés préparés sont décrits dans le tableau I. Cette méthode va permettre la préparation d'α pyrophtalones portant des substituants variés sur le noyau dihydropyridique.

TABLEAU I

(*Dihydro*-1.2 *pyridylidène*-2 *yl*)-2 *indanediones*-1,3 : **1** *a-g*
phényl-2 (*pyridyl*-2)-2 *indanedione*-1,3 : **2**

N°	R_3	R_4	R_5	R_6	Formule brute	Masse molaire	Rdt (%)	F (°C) solvant
1 *a*.......	H	CH_3	H	H	$C_{15}H_{11}NO_2$	237,25	36,5	263 litt [2] : 260-261 éthanol
1 *b*.......	H	H	CH_3	H	id	id	5,1	272 litt [10] : 276 chlorure de méthylène
1 *c*.......	H	H	H	CH_3	id	id	31,4	219 litt [12] : 221 méthanol+acide acétique
1 *d*.......	H	NO_2	H	H	$C_{14}H_{10}N_2O_4$	268,25	29,5	340 (pâteux) CHN DMF
1 *e*.......	H	NO_2	H	CH_3	$C_{15}H_{10}N_2O_4$	182,25	14,8	270-280 (pâteux) CHN éthanol
1 *f*.......	H	NO_2	CH_3	H	id	id	23,2	248 (pâteux) CHN DMF
1 *g*.......	CH_3	NO_2	H	CH_3	$C_{16}H_{12}N_2O_4$	296,27	33,7	232 CHN DMF
2........	–	–	–	–	$C_{21}H_{15}NO_2$	313,34	9,5	159 litt [12] : 152-153 éthanol

γ PYROPHTALONES. — La N-substitution de la (diméthyl-2.6 dihydro-1.4 pyridylidène-4 yl)-2 indanedione-1.3 **4** *a* est difficile du fait de la présence des groupes méthyle en *ortho, ortho'* de l'azote [1 *a*]. Par ailleurs cette γ pyrophtalone se forme simultanément à son isomère α dans la condensation de l'anhydride phtalique sur la s. collidine imposant une séparation délicate. La réaction de condensation des phtalates d'alkyle avec la s. collidine conduit surtout à des isomères α [10]. Enfin la condensation oxydante de l'indanedione-1.3 sur les bromures de diméthyl-2.6 N-alkyl pyridinium échoue [13]. Nous avons donc tenté d'exploiter la voie suivante :

(1) condensation de l'indanedione-1.3 sur la diméthyl-2.6 γ pyrone selon [14], exploitée plus récemment pour l'obtention d'hétérofulvènes oxygénés [15]. Cette réaction à notre connaissance n'a été appliquée à l'indanedione qu'à partir de la dithio-1.4 pyrone [14 *b*];

(2) passage de l'alkylidényl-4 pyranne **3** formé aux γ pyrophtalones **4** *a-f* selon le schéma réactionnel :

La condensation est réalisée par chauffage à 100° dans l'anhydride acétique pendant 24 h. La purification préalable de l'indanedione-1.3 limite fortement la réaction d'autocondensation conduisant à la bindone en milieu acide ([11], [16]) et permet d'obtenir **3** avec un rendement de 69,8 %, F 260°C (DMF). Le passage aux γ pyrophtalones **4** est effectué par simple chauffage de **3** avec une solution aqueuse d'ammoniaque pour le composé **4** *a* ou une amine primaire en solution dans l'acétonitrile ou l'éthanol pour les composés **4** *b-f* décrits dans le tableau II. La préparation des dérivés N-dialkylaminoalkylés de **4** *a* par cette méthode est activement poursuivie au laboratoire. L'apparition du phénomène de solvatochromie négative au niveau de la bande de plus grande longueur d'onde (vers 400 nm) dans les spectres électroniques et le déplacement des bandes de vibration de valence des groupes carbonyle vers les basses fréquences (de 1 700-1 650 à 1 670-1 620 cm^{-1}) en passant du composé **3** aux γ pyrophtalones **4** traduisent l'augmentation de la polarisation du système β dicétonique.

TABLEAU II

(*Diméthyl*-2,6 *dihydro*-1.4 *pyridylidène*-4 *yl*)-2 *indanediones*-1.3 : **4** *a-f*

N°	R	Formule brute	Masse molaire	Rdt	F (°C)	Solvant
4 *a*.......	H	$C_{16}H_{23}NO_2$	251,27	43,8	300 déc.	DMF litt [2] : 300
4 *b*.......	CH_3	$C_{27}H_{25}NO_2$	265,30	95,0	299-300	éthanol CHN
4 *c*.......	iso C_3H_7	$C_{19}H_{29}NO_2$	193,35	46,5	262	acétonitrile CHN
4 *d*.......	C_4H_9	$C_{20}H_{31}NO_2$	307,37	73,7	270-272	éthanol CHN
4 *e*.......	iso C_4H_9	$C_{20}H_{31}NO_2$	307,37	92,9	230	éthanol CHN
4 *f*.......	CH_2-CH_2OH	$C_{18}H_{27}NO_3$	295,32	45,1	329	DMF CHN

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les points de fusion ont été déterminés sur platine chauffante Kofler. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur appareil « Beckman IR 4230 » après inclusion des composés dans le bromure de potassium. Les spectres RMN ont été tracés sur appareil « Varian EM 360 » après dissolution des molécules dans le DMSO d_6, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne. Les analyses élémentaires des produits nouveaux, réalisées sur appareil « F et M 185 », sont conformes aux normes exigées en ce domaine.

Exemples de constantes spectrales caractéristiques :

1 *b* : Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 675, 1 645, 1 625 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,33 s; H_β 8,61 ($J_{\beta\gamma}$=8.8 Hz, $J_{\beta\alpha}$=1,0 Hz); H_γ 8,13 ($J_{\gamma\alpha}$=2,0 Hz); H_α 8,30 m.

1 *g* : Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 680, 1 655, ν_{NO_2} 1 550, 1 380 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_{3_α} 2,45 s; CH_{3_β} 2,73 s; $CH_{C_6H_4}$ 7,72 m; H_β 7,82 m.

3 : Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 695, 1 645 cm^{-1}. Spectre RMN : CH_3 2,50 s; $H_{C_6H_4}$ 8,33 m; $H_{3,5}$ 7,83 s.

4 *e* : Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1 675, 1 660, 1 635 cm^{-1}. Spectre RMN : CH $(CH_3)_2$ 0,91 d (J=6,8 Hz); *CH* $(CH_3)_2$ 2,13 m; CH_2 4,06 d (J=7,6 Hz); CH_3 2,65 s; $H_{C_6H_4}$ 7,70 m; $H_{3,5}$ 8,70 s.

(*) Remise le 2 avril 1979 et acceptée, après révision, le 7 mai 1979.

[1] (*a*) J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT, L. WELIN, J. Y. PETIT et N. HENRY, *Eur. J. Med. Chem.*, 8, 1973, p. 350; 9, 1974, p. 519; (*b*) J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT, R. FLOC'H, L. WELIN, J. Y. PETIT et N. HENRY, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 407.
[2] J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT et R. FLOC'H, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1149.
[3] M. HAMANA et M. YAMAZAKI, *Chem. Pharm. Bull. Jap.*, 59, 1963, p. 413; C. A., 59, 1963, 9974 e.
[4] (*a*) J. KACENS et O. NEILANDS, *Latv. P.S.R. Zinats. Akad. Vest.*, 1970, p. 606; C. A., 74, 1971, 53473 r; (*b*) J. KACENS, A. CEBURE et O. NEILANDS, *Latv. P.S.R. Zinats. Akad. Vest.*, 1973, p. 100; C. A., 78, 1973, 124420 s.
[5] A. POLLAK, B. STANOVNIK, M. TISLER et J. VENETIO-FORTUNA, *Monatsh. Chem. Osterr.*, 106, 1975, p. 473.
[6] E. OCHIAI, *Aromatic Amines oxydes*, p. 299, Amsterdam, Elsevier, 1967.
[7] A. R. KATRITZKY et J. M. LAGOWNKI, *Chemistry of the Heterocyclic N-oxydes*, p. 313, New York, Chapman and Hall, 1971.
[8] V. J. TRAYNELIS et S. A. I. GALLAGHER, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2792.
[9] S. OAE, S. TAMAGAKI et S. KOSUKA, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1513.
[10] *J. Heter. Chem.* (à paraître).
[11] A. TAURINS, *Can. J. Chem.*, 55, 1977, p. 3587.
[12] D. G. MANLY, A. RIDCHARSON, A. M. STOCK, C. H. TILFORD et E. D. AMSTUTZ, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 373.
[13] J. AMIEL, J. PLOQUIN, L. SPARFEL, G. LE BAUT et R. FLOC'H, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 747.
[14] (*a*) L. L. WOODS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1440; (*b*) F. EIDEN, *Dtsch. Apotheker Ztg*, 99, 1959, p. 987; *Arch. Pharmaz.*, 293, 1960, p. 404; (*c*) M. OHTA et H. KATO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 707.
[15] (*a*) G. SEITZ et H. MONNIGHOFF, *Arch. Pharmaz.*, 306, 1973, p. 794; (*b*) G. SEITZ et H. G. LEHMAN, *Arch. Pharmaz.*, 307, 1974, p. 853; (*c*) I. BELSKY, H. DODIUK et Y. SHVO, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 989.
[16] W. M. FISCHER et G. VANAG, *Lieb. Ann.*, 489, 1931, p. 97.

J. A. : *Laboratoire de Chimie des Solides*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05;
J. P., L. S., G. Le B. et R. F. : *Laboratoire de Pharmacie chimique*, *U.E.R. des Sciences pharmaceutiques*, 1, *rue Gaston-Veil*, 44035 *Nantes Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques esters méthyliques de peptides à valine C-terminale.* Note (*) de **Bernard Calas, Jean-Pierre Gibert, Jean Mery, Joseph Parello** et **Claude Tisse**, transmise par Max Mousseron.

La modification en synthèse peptidique des conditions classiques de méthanolyse d'une résine de type Merrifield en utilisant une solution de triéthylamine à 18 % dans le méthanol à 42°C permet d'obtenir des esters méthyliques de peptides à valine C-terminale avec de bons rendements.

Modification of the conditions for methanolysis of a Merrifield resin during solid-phase peptide synthesis using a 18 % triethylamine methanolic solution at 42°C gives good yields of peptide methyl esters with a C-terminal valine residue.

La séparation peptide-support, après une synthèse en phase solide utilisant une résine de Merrifield [1], peut s'effectuer par action d'une solution alcoolique de triéthylamine [2]. Ce type de clivage, très simple de mise en œuvre, conduit à des peptides dont le carboxyle terminal est estérifié. Une telle réaction semble être d'application très générale. Toutefois les rendements deviennent très faibles lorsque l'acide aminé directement fixé sur le support est une valine. Ceci est très certainement dû à l'encombrement de la chaîne latérale qui gêne l'approche du site réactionnel. On récupère uniquement des traces de peptide à partir de la résine Ac-Gly-His (Bzl)-Arg (NO_2)-Arg (NO_2)-Val-O Résine, après 24 h de traitement dans le méthanol contenant 10 % de triéthylamine [3]. Blake et coll. [4] ont été amenés à augmenter la température et la concentration en base pour obtenir, avec un bon rendement, l'ester méthylique d'un tridécapeptide à valine C-terminale.

A la suite de ces travaux, il était intéressant d'examiner l'influence de divers facteurs (température, nature du solvant) sur le déroulement de la méthanolyse. Pour cela, nous avons traité les résines I, II et III (réticulées avec 1 % de divinylbenzène) par du méthanol contenant 18 % de triéthylamine à 25 et 42°C respectivement. Les résultats sont indiqués sur le tableau.

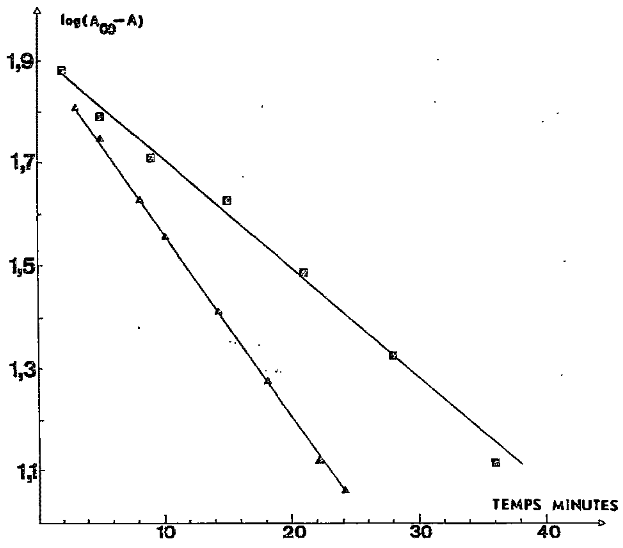
TABLEAU

Méthanolyse des résines I, II et III dans le milieu triéthylamine 18- *méthanol* 82 (*v-v*).
On utilise généralement 1 ml de solution pour 10^{-5} mole de peptide fixé sur la résine.

Résine	Temps de réaction (heure)	Rendement à 42°C (%)	Rendement à 25°C (%)
I	24	–	21
	40	–	45
II	0,15	59	env. 1
	0,30	74	env. 2
	1	83	3
	24	85	9
	48	–	18
	72	–	27
III	0,15	47	env. 1
	0,30	60	env. 2
	1	75	3
	24	80	7
	48	–	13
	72	–	20

I H-Arg (NO_2)-Val-O Résine;
II Ac-Gly-Lys (Z)-Leu-Arg (NO_2)-Val-O Résine;
III Ac-Gly-Lys (Z)-Ala-Leu-Arg (NO_2)-Val-O Résine.

A 25°C le rendement de la méthanolyse est relativement faible même pour un temps de réaction long. Par contre à 42°C ce rendement est considérablement augmenté. Des mesures cinétiques ont été effectuées à 42°C en suivant dans la solution l'absorption A à 271 nm, longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption du groupement nitro de l'arginine. Les courbes A en fonction du temps croissent rapidement pour atteindre une



Étude cinétique de la méthanolyse à 42°C des résines II (▣) et III (▲). $5{,}01.10^{-5}$ mole de peptide fixé sur la résine en présence de 5,2 ml de triéthylamine-méthanol (18-82; v-v)

valeur limite notée A_∞. Le temps de demi-réaction est de 8 mn pour II et de 16 mn pour III. Sur la figure est représentée la variation de log $(A_\infty$-A) en fonction du temps. La linéarité observée jusqu'à un taux d'avancement de la réaction voisin de 80 % indique une cinétique du pseudo-premier ordre. L'allure cinétique apparaît identique à celle observée par Beyerman [2] pour des méthanolyses effectuées à température ambiante avec une solution molaire de triéthylamine dans le méthanol.

Nous avons également examiné à 42°C l'effet de l'addition au milieu réactionnel de solvants tels que le diméthylformamide (DMF), le dioxanne ou le chlorure de méthylène qui gonflent fortement les résines de type Merrifield [1]. En présence de tels solvants, l'accessibilité du site réactionnel doit être accrue et l'on peut s'attendre à une accélération du processus réactionnel. Dans le mélange DMF-Et_3N-MeOH (32,5-18-49,5 en volume), la vitesse de méthanolyse augmente légèrement : le temps de demi-réaction se situe aux alentours de 2 mn pour les résines II et III. Le rendement maximal, mesuré au bout de 24 h, a pratiquement la même valeur que celui observé en présence de méthanol uniquement. Le chlorure de méthylène et le dioxanne, utilisés dans la même proportion que le DMF, accélèrent la transestérification (temps de demi-réaction d'environ 2 mn) mais abaissent le rendement global à 45 % (CH_2Cl_2) et 63 % (dioxanne) pour la résine II.

Il est donc possible de préparer des esters méthyliques de peptides à valine C-terminale en utilisant des solutions de triéthylamine à 18 % dans le méthanol à 42°C. L'emploi de DMF préconisé par Blake et coll. [4] n'a que peu d'effet sur la méthanolyse. La technique de Beyerman [2] ainsi améliorée fournit des rendements de coupure (environ 80 %) comparables à ceux indiqués par Moore et McMaster [5] en utilisant une solution de cyanure de potassium dans le méthanol. Dans ces conditions, on a pu obtenir, après déprotection des chaînes latérales, les esters méthyliques des peptides suivants :

Ac-Gly-Lys-Leu-Arg-Val-OCH_3;
Ac-Gly-Lys-Ala-Leu-Arg-Val-OCH_3;
Ac-Gly-Lys (Ac)-Lys-Val-OCH_3;
Ac-Gly-Lys-Lys-Val-OCH_3;
Ac-Gly-Arg-Lys-Val-OCH_3;
Ac-Gly-Lys-Arg-Gly-Lys-Arg-Val-OCH_3.

De même a été préparé l'octapeptide protégé Ac-Gly-Ala-Lys-Arg-His-Arg-Lys-Val-OCH_3 qui représente la séquence de l'histone H 4 entre les résidus 14 et 21 [6].

Les esters méthyliques de peptides sont généralement instables dans des conditions d'hydrolyse. La présence d'une valine C-terminale augmente considérablement la stabilité. On a observé que les produits synthétisés au cours de ce travail résistent bien à des conditions d'hydrolyse (0,01 M HCl pendant 2 h à 80°C) pour lesquelles un ester méthylique de peptide à glycine C-terminale se transforme en l'acide correspondant [3].

La pureté et la structure des produits obtenus ont été établies [3] par analyse d'acides aminés, électrophorèse sur papier à haut voltage, chromatographie d'échange ionique sur carboxymethylcellulose, spectrométrie de RMN à haut champ et spectrométrie de masse en utilisant la technique de désorption de champ.

Contribution n° 10 de l'E.R. 140 du C.N.R.S.

(*) Remise le 9 avril 1979.

[1] B. W. Erickson et R. B. Merrifield, dans H. Neurath et R. L. Hill, *The Proteins*, II, 3e éd., 1976, p. 255, Academic Press, New York.
[2] H. C. Beyerman, dans S. Lande, *Progress in Peptide Research*, Gordon et Breach, New York, 1972, p. 25.
[3] J. Méry, *Thèse 3e cycle*, U.S.T.L., Montpellier, 1977.
[4] J. J. Blake, R. W. Crooks et C. H. Li, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 2071.
[5] G. Moore et D. McMaster, *Int. J. Peptide Protein Res.*, 11, 1978, p. 140.
[6] L. S. Hnilica, *The Structure and Biological Functions of Histones*, C. R. C. Press, Cleveland, 1972, p. 23.

Équipe de Recherche de Biophysique, E.R. n° 140 du C.N.R.S.;
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex*

BIOGENÈSE. — *Synthèse de quelques acides monocarboxyliques en conditions abiotiques simulées.* Note (*) de **Cristofor I. Simionescu, Bogdan C. Simionescu, Monica Leancă, Rosalia Mora** et **Dan Mancas**, présentée par Georges Champetier.

Étude des possibilités de synthèse des acides monocarboxyliques dans une atmosphère modèle simulant les conditions prébiotiques; mise en évidence de la formation des acides C_3-C_{14} (y compris des isomères C_4-iso et C_5-iso) en partant d'un mélange de méthane et de vapeur d'eau soumis à l'action d'une décharge électrique de haute fréquence.

Monocarboxylic acids were synthesized starting from a mixture of methane and water vapour submitted to the action of electrical discharges. Analyses revealed the presence of C_3-C_{14} monocarboxylic acids including the C_4-iso and C_5-iso isomers.

Il est bien établi aujourd'hui que la majorité — sinon la totalité — des molécules d'intérêt biologique ont été formées dans des conditions considérées comme ayant été dominantes sur la Terre primaire à partir d'un nombre réduit de précurseurs simples (CH_4, NH_3, H_2O, etc.) sous l'action de différentes formes d'énergie ([1], [2]). Cette idée est défendue par un grand nombre de synthèses abiotiques réalisées dans plusieurs laboratoires.

Le modèle expérimental utilisé dans nos recherches concernant la synthèse abiotique des précurseurs de la matière vivante utilise comme source d'énergie la décharge électrique de haute fréquence dans une atmosphère de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau et reflète le modèle théorique propre, connu sous le nom de « théorie au froid » [3]. Dans ce cadre ont été obtenues, à côté de composés organiques simples, des molécules d'importance biochimique majeure : acides aminés [4], bases puriques et pyrimidiques [5], nucléosides [5], porphyrines [6], sucres [7], etc.

Nos recherches ont été conduites en partant de mélanges modèles d'atmosphères primitives simples vers des mélanges de plus en plus complexes.

L'obtention abiotique des acides gras étant moins étudiée, la présente Note est axée sur l'identification de ces composés dans les produits de réaction formés à partir du système binaire CH_4/H_2O.

Partie expérimentale. — L'appareillage utilisé a été décrit antérieurement [6]. Le mélange gazeux ($CH_4 = 10.5$ Torr, $H_2O = 0.13$ ml/h) a été soumis aux décharges électriques de haute fréquence (générateur ayant les caractéristiques suivantes : tension entre les électrodes −2,5 kV, fréquence en charge −1,3 MHz, puissance −150 W).

Après 55 h de synthèse, le produit de réaction (10 ml) a été soumis à l'analyse en vue de l'identification des acides gras.

Analyse et résultats. — L'analyse du produit de réaction par chromatographie gazeuse a révélé la présence d'un grand nombre de substances organiques, dont quelques-unes ont été identifiées dans nos travaux antérieurs ([8], [9]).

Pour isoler les acides gras formés, le produit de synthèse a été soumis à la chromatographie préparative en couche mince, utilisant des chromatoplaques avec du gel de silice; on a utilisé comme éluant le système éther de pétrole — éther éthylique — acide acétique (90+10+1). La bande correspondant aux étalons a été découpée et éluée avec de l'éther éthylique. L'éluat éthéré a été analysé par chromatographie gazeuse.

Les analyses par chromatographie gaz-liquide ont été effectuées avec un appareil « Carlo Erba Fractovap », Série 2351 AC, doté d'un détecteur à ionisation de flamme, électromètre « Mod 180 », programmateur linéaire de température « Mod 232 » en deux échelons et

enregistreur à une chaîne, 1 mV, type « Leeds-Northrup ». On a utilisé une colonne spirale silanisée au DMCS dans le toluène (longueur 175 cm, diamètre intérieur 0,3 cm, diamètre extérieur 0,6 cm), remplie de « Carbovax 20 M-TPA » sur « Chromosorb G-AW », 70-80 mesh; comme gaz vecteur, on a utilisé l'argon (21 ml/mn pour les acides libres et 25 ml/mn pour leurs esters). L'injecteur et le détecteur ont été réglés à 250°C; la colonne a été programmée de 66°C (3 mn) à 202°C, avec une isotherme à 127°C (10 mn). La vitesse de chauffage a été de 2,6°C/mn jusqu'au 127°C et de 1,5°C/mn par la suite.

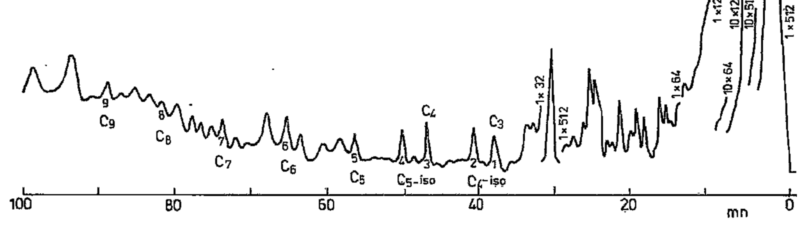


Fig. 1. — Chromatogramme en phase gazeuse des acides gras.

La figure 1 représente le chromatogramme en phase gazeuse du produit obtenu par élution à l'éther éthylique. Les pics 1-9 correspondent aux temps de rétention des acides gras libres : propionique (C_3), isobutyrique (C_4-iso), butyrique (C_4), isovalérique (C_5-iso), valérique (C_5), caproïque (C_6), œnanthique (C_7), caprylique (C_8) et pélargonique (C_9).

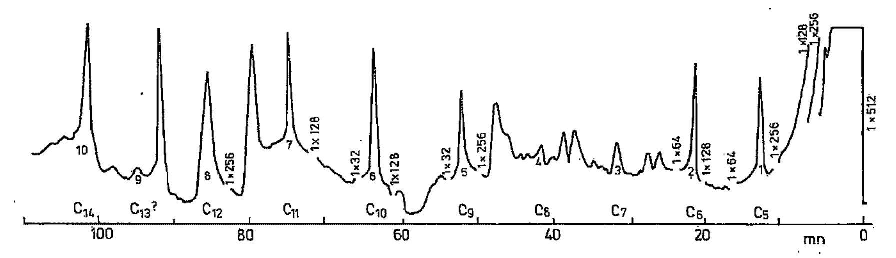


Fig. 2. — Chromatogramme en phase gazeuse des acides gras estérifiés.

L'introduction des étalons internes a confirmé cette attribution. L'acide formique et l'acide acétique ont été identifiés antérieurement [9].

Ces données ont été vérifiées par l'analyse chromatographique du produit obtenu à la suite de l'estérification de l'éluat éthylique, effectuée par CH_3OH absolu, en présence de H_2SO_4 2 %, par reflux pendant 3 h.

La figure 2 représente le chromatogramme de l'éluat éthylique estérifié. On a utilisé la même colonne chromatographique, mais le programme a été modifié. Ainsi, la température a été maintenue à 64°C pendant 9 mn, puis accrue avec une vitesse de 1,2°C/mn jusqu'à 127°C (isotherme de 8 mn) et avec une vitesse de 1,5°C/mn jusqu'à 195°C. Les pics 1-9 correspondent aux temps de rétention des esters méthyliques des acides C_5-C_{14} : valérique (C_5), caproïque (C_6), œnanthique (C_7), caprylique (C_8), pélargonique (C_9), caprique (C_{10}), undécylique (C_{11}), laurique (C_{12}), tridécylique (C_{13}) (?) et myristique (C_{14}). L'introduction des étalons internes a confirmé de nouveau cette attribution. Les esters des acides C_3, C_4-iso, C_4, C_5-iso n'apparaissent plus du fait des conditions de travail (température de départ de 64°C).

En même temps, l'abaissement de la température de vaporisation par estérification a permis l'identification des esters méthyliques des acides C_{10}-C_{14}. Les acides gras ramifiés n'ont pas fait l'objet de ce travail.

DISCUSSION. — La présence des acides gras dans le produit de réaction obtenu dans des conditions simulant des conditions prébiotiques suggère leur apparition assez tôt pendant l'évolution chimique.

L'existence de ces composés à une certaine étape de l'évolution chimique a pu avoir une signification particulière pour l'apparition des protocellules, les acides gras étant le support matériel nécessaire à la formation et au fonctionnement des protomembranes qui, à leur tour, ont permis le développement ultérieur par l'intermédiaire des processus de transport [10].

Les constituants des lipides des membranes biologiques contemporaines étant des acides à chaîne non ramifiée comportant douze ou plus atomes de carbone, nos recherches ultérieures seront axées sur les possibilités de synthèse des acides gras supérieurs.

(*) Remise le 7 mai 1979.

[1] S. L. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2351.

[2] E. BRODA, *Origins of Life*, 8, 1977, p. 87.

[3] C. I. SIMIONESCU, R. MORA et B. C. SIMIONESCU, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 5, 1978, p. 1.

[4] C. I. SIMIONESCU, R. MORA, N. OLARU et E. IOANID, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 679.

[5] C. I. SIMIONESCU, T. LIXANDRU, V. GORDUZA et C. GOREA, *Origins of Life*, 8, 1977, p. 237.

[6] C. I. SIMIONESCU, B. C. SIMIONESCU, R. MORA et M. LEANCA, *Origins of Life*, 9, 1978, p. 103.

[7] C. I. SIMIONESCU, S. DUMITRIU, V. BULACOVSCHI et V. I. POPA, *Cellulose Chem. Technol.*, 12, 1978, p. 585.

[8] C. I. SIMIONESCU, S. DUMITRIU, V. BULACOVSCHI, V. I. POPA et B. C. SIMIONESCU, *Z. Naturforsch.*, 33 b, 1978, p. 390.

[9] C. I. SIMIONESCU, S. DUMITRIU, V. I. POPA, V. BULACOVSCHI et B. C. SIMIONESCU, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1976, p. 89.

[10] W. R. HARGREAVES, S. J. MULVIHILL et D. W. DEAMER, *Nature*, 266, 1977, p. 78.

C. I. S., B. C. S., M. L. et R. M. : *Institut Polytechnique,*
6600 *Jassy, République socialiste de Roumanie;*

D. M. : *Institut d'Hygiène et de Santé publique,*
6600 *Jassy, République socialiste de Roumanie.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la solubilité du sulfure de fer dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à* 450°C. Note (*) de **Gérard Santarini,** présentée par Gaston Charlot.

Le potentiel d'une électrode de fer plongée dans une solution d'ions Fe^{2+} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C a été mesuré dans la gamme des fractions molaires comprises entre 4.10^{-6} et 10^{-3}. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques confirme la validité de la méthode coulométrique utilisée pour produire les ions Fe^{2+}. Elle a été appliquée à la détermination potentiométrique de la solubilité du sulfure de fer FeS. La valeur obtenue pour le produit de solubilité est : $K_s = 1,5.10^{-12}$ (dans l'échelle des fractions molaires).

The potential of an iron electrode dipped in a solution of Fe^{2+} ions in fused LiCl-KCl eutectic at 450°C has been measured in the mole-fraction range 4×10^{-6}-10^{-3}. Agreement between experimental results and theoretical predictions confirms the validity of the coulometric method used for the generation of Fe^{2+} ions. It has been used for the potentiometric determination of the solubility of iron sulfide FeS. The value obtained for the solubility product is: $K_s = 1,5 \times 10^{-12}$ (mole fraction scale).

Ce travail constitue la première partie d'une étude thermodynamique de l'ensemble des réactions entre les différentes espèces chimiques auxquelles les éléments fer et soufre peuvent donner naissance, en présence de l'eutectique LiCl-KCl fondu à 450°C.

Une approche bibliographique de la question ([1] à [11]) nous amène à prendre en considération :

— pour les phases solides : les sulfures Li_2S, FeS, FeS_2 et divers sulfures mixtes comme Li_2FeS_2 ou $Li_4Fe_2S_5$;

— pour les ions en solution dans l'eutectique : les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} (solvatés), les anions sulfure S^{2-}, polysulfures comme S_4^{2-}, S_2^-, S_3^-, S_8^-, et des cations du fer complexés comme FeS_2^{2-}.

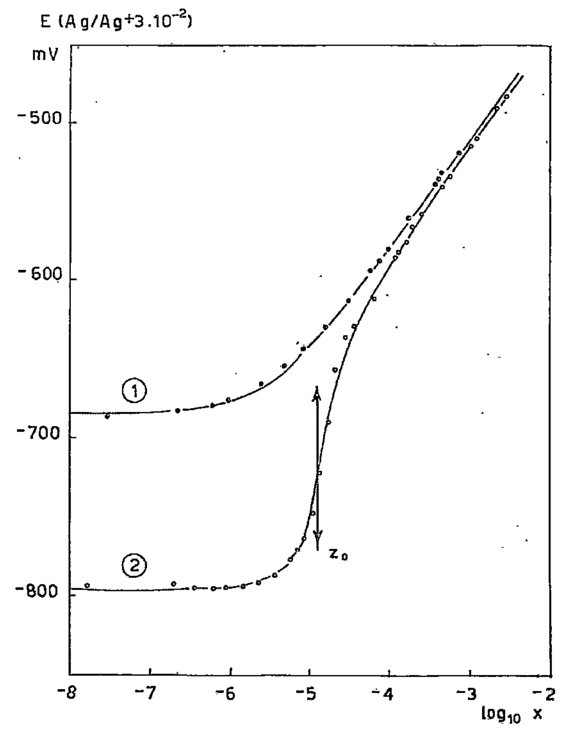
Stabilités et prédominances de ces espèces dépendent *a priori* de deux paramètres :

— l'un d'oxydo-réduction : le potentiel E;

— l'autre d'acido-basicité : par exemple la concentration en ions sulfures S^{2-}. Pour des potentiels suffisamment bas, et des concentrations en ions sulfure suffisamment faibles, on peut s'attendre à ce que la seule forme solide stable soit le sulfure FeS, et que les formes ioniques prédominantes en solution soient Fe^{2+} et S^{2-}. La délimitation des domaines de stabilités relatives des corps solides Fe et FeS nécessite la connaissance de l'enthalpie libre de formation de FeS et des potentiels standards [16] des couples Fe/Fe^{2+} et S/S^{2-}. Si les deux premières valeurs ont fait l'objet de déterminations assez sûres ([2], [12], [13]), il n'en est pas de même pour la troisième : une mesure directe effectuée grâce à une électrode plongée dans du soufre liquide en contact avec une solution d'ions sulfures [1] fournit un résultat très différent de celui obtenu par le calcul à partir de la mesure du produit de solubilité du sulfure NiS [15]. Cette divergence peut être expliquée si l'on admet que le soufre est très soluble dans une solution de sulfure, sous la forme : $3\,S + S^{2-} \rightleftarrows S_4^{2-}$. Afin de lever cette ambiguïté, nous avons entrepris la détermination du produit de solubilité du sulfure FeS par la méthode potentiométrique.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Il s'agit de suivre le potentiel d'une électrode de fer plongée dans une solution d'ions S^{2-} dans l'eutectique (obtenue par dissolution du sulfure Li_2S) lors de l'adjonction d'ions Fe^{2+}. Afin d'éviter le transfert à l'air de bâtonnets du mélange LiCl-KCl-$FeCl_2$, et donc une hydratation du sel inadmissible aux faibles concentrations, les ions Fe^{2+} sont produits au sein de l'eutectique placé dans une cellule étanche, par dissolution anodique de l'électrode de fer.

Le dispositif expérimental utilisé permet de déshydrater le sel par barbotage de gaz chlorhydrique anhydre [14] et de le maintenir sous vide ou sous atmosphère inerte. Un léger barbotage d'argon déshydraté et désoxygéné est maintenu pendant toute la durée de l'expérience dans le sel préalablement déshydraté.



Potentiel d'une électrode de fer en fonction du logarithme de la fraction molaire en ions Fe^{2+} produits par électrolyse : (1) dans LiCl-KCl pur; (2) dans une solution de Li_2S dans LiCl-KCl.

Le potentiel de l'électrode de fer est mesuré par rapport à une électrode de référence constituée d'un fil d'argent en contact avec une solution de chlorure d'argent dans l'eutectique, de concentration 3.10^{-2} (en fraction molaire). Le contact électrique est assuré au travers d'un tube de verre « pyrex » aminci à son extrémité.

Plusieurs types de compartiments cathodiques ont été utilisés : tube en verre « pyrex » ou en alumine poreuse contenant un fil d'argent plongé dans un mélange LiCl-KCl-AgCl, tube en nitrure de bore contenant une électrode cylindrique d'acier inoxydable plongeant dans l'eutectique LiCl-KCl.

Un potentiostat, utilisé en montage intentiostatique, permet de faire passer à travers l'électrode de fer un courant anodique d'intensité imposée. Un pilote assure une variation linéaire d'intensité au début et à la fin du maintien intentiostatique : on obtient ainsi, en coordonnées temps-courant des trapèzes dont l'aire permet de calculer la quantité de courant mise en jeu. Après chaque maintien, l'équilibre électrochimique est habituellement atteint en quelques minutes.

POTENTIEL STANDARD DU COUPLE Fe/Fe^{2+}. — La figure (1) présente le résultat d'un essai de génération coulométrique d'ions Fe^{2+} dans l'eutectique LiCl-KCl pur. On a porté en abscisses le logarithme décimal de la fraction molaire en ions Fe^{2+} produits par électrolyse (calculée en admettant la validité de la loi de Faraday) et, en ordonnées, la différence de potentiel d'équilibre entre l'électrode de fer et l'électrode de référence $Ag/AgCl\ 3.10^{-2}$. Les points représentent les valeurs expérimentales. La courbe en trait plein est le graphe de l'équation :

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \text{Ln}(x + x_0),$$

dans le cas :

$$E^0 = -0{,}294\ \text{V};$$

$$x_0 = 3{,}5.10^{-6}.$$

On constate donc un excellent accord entre la théorie (équation de Nernst) et l'expérience, si l'on admet la présence dans le sel, peu de temps après l'immersion de l'électrode de fer, d'une fraction molaire de $3{,}5.10^{-6}$ en ions Fe^{2+}, provoquée par l'attaque du fer sous l'action de diverses impuretés oxydantes (O_2, H_2O). On confirme ainsi la validité de la méthode utilisée, et cela dans une large gamme de concentrations (fractions molaires comprises entre 4.10^{-6} et 10^{-3}).

Cinq essais ont tous fourni des valeurs de x_0 comprises entre 3.10^{-6} et 12.10^{-6}, et des valeurs du potentiel E^0 comprises dans la fourchette suivante :

$$E^0 = -0{,}302 \pm 0{,}008\ \text{V} \qquad (\text{par rapport à } Ag/Ag^+\ 3.10^{-2}).$$

D'où le potentiel standard dans l'échelle des fractions molaires,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \text{Ln}(3.10^{-2}) :$$

$$E_x^0(Fe/Fe^{2+}) = -0{,}521 \pm 0{,}008 \qquad (\text{par rapport à } Ag/Ag^+).$$

DÉTERMINATION POTENTIOMÉTRIQUE DU PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU SULFURE DE FER. — On a réalisé un essai de génération coulométrique d'ions Fe^{2+} dans une solution de Li_2S dans LiCl-KCl de faible concentration. Si l'on admet que les seuls composés solides stables dans ces conditions sont Fe et FeS, et les espèces ioniques prédominantes Fe^{2+} et S^{2-}, l'équilibre $FeS \rightleftarrows Fe^{2+} + S^{2-}$ se traduit par l'équation :

$$(1) \qquad E = E^0 + \frac{RT}{2F} \text{Ln}\left[x - z_0 + \sqrt{(x - z_0)^2 + 4K_s}\right] - \frac{RT}{2F} \text{Ln}\, 2,$$

en appelant K_s le produit de solubilité de FeS, et z_0 la différence entre la fraction molaire initiale en ions S^{2-} et la fraction molaire initiale en ions Fe^{2+} produits par action des impuretés oxydantes.

La figure (2) présente le résultat de l'essai : les points représentent les valeurs expérimentales. La courbe en trait plein est le graphe de l'équation (1), dans le cas :

$$E^0 = -0{,}300\ \text{V},$$

$$z_0 = 1{,}26.10^{-5},$$

$$K_s = 1{,}5.10^{-12}.$$

Avec les hypothèses envisagées, cet essai fournit donc la valeur :

$$p_x K_s(\mathrm{FeS}) = 11{,}8,$$

ou, dans l'échelle des molarités ($p K_s = p_x K_s - 2{,}945$) :

$$p K_s(\mathrm{FeS}) = 8{,}9.$$

CONCLUSION. — Le calcul du produit de solubilité de FeS à partir de celui de NiS [15], des potentiels standards des couples Fe/Fe^{2+} et Ni/Ni^{2+} [2] et des enthalpies libres de formation de FeS et NiS [13] fournit la valeur : $p_x K_s(\mathrm{FeS}) = 12{,}5$. Si l'on tient compte des incertitudes sur les données nécessaires au calcul, on peut considérer que l'accord est satisfaisant. Les hypothèses de la stabilité de FeS et de la prédominance de S^{2-} dans la gamme de concentrations et de potentiels envisagés sont donc vraisemblables.

Des essais sont en cours pour les concentrations plus élevées en ions S^{2-}. Dans ce cas, les durées de stabilisation du potentiel sont très longues (plusieurs heures).

(*) Remise le 14 mai 1979.

[1] F. G. BODEWIG et A. PLAMBECK, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 607.
[2] J. A. PLAMBECK, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. J. BARD, 1976, p. 68.
[3] J. GREENBERG, B. R. SUNDHEIM et D. M. GRUEN, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 461.
[4] G. DELARUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1654.
[5] W. GIGGENBACH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 3189.
[6] D. M. GRUEN, R. L. MCBETH et A. J. ZIELEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6691.
[7] W. GIGGENBACH, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1308.
[8] J. H. KENNEDY et F. ADAMO, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, p. 1518.
[9] J. P. BERNARD, A. DE HAAN, H. VAN DER POORTEN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 587.
[10] M. J. WEAVER et D. INMAN, *Electrochim. Acta*, 20, (12), 1975, p. 929.
[11] Argonne National Laboratory, A.N.L. 76-8.
[12] H. A. LAITINEN et C. H. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1015.
[13] I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, 1977.
[14] H. A. LAITINEN, W. S. FERGUSON et R. A. OSTERYOUNG, *J. Electro. chem. Soc.*, 104, 1957, p. 516.
[15] C. H. LIU, A. J. ZIELEN et D. M. GRUEN, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 67.
[16] Nous adoptons comme état standard pour les ions en solution, l'état obtenu par extrapolation, dans l'état de référence, à la fraction molaire unité. L'état de référence est celui de l'ion en solution infiniment diluée.

Commissariat à l'Énergie atomique,
Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, D.C.A.-S.E.C.E.-S.E.C.M.L.G.,
B.P. n° 6, 92260 *Fontenay-aux-Roses.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique* 3 CaO, SiO_2 *et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment.* Note (*) de **Pierre Barret,** présentée par Paul Laffitte.

La dissolution d'un oxyde simple ou mixte suppose la transformation préalable en ions susceptibles d'exister dans l'eau des anions anhydres comme O^{2-} ou SiO_4^{4-}. A l'appui de cette hypothèse, la part d'enthalpie libre accompagnant l'étape d'hydroxylation superficielle de 3 CaO, SiO_2 dans son processus de dissolution suivie de la précipitation d'un hydrosilicate est calculée à partir des données thermodynamiques.

The dissolution of a simple or mixed oxide supposes the previous transformation of the anhydrous anions, like O^{2-} or SiO_4^{4-}, into ions likely to exist in the water. According to this assumption the part of the free enthalpy accompanying the superficial hydroxylation step of 3 CaO, SiO_2 *during its dissolution process, followed by the precipitation of a hydrosilicate is calculated from the thermodynamic data.*

Dans une Note précédente [1], nous avions déjà étudié ce qu'il fallait entendre par « solubilité dans l'eau d'une phase solide anhydre, telle qu'un oxyde simple ou double » et nous avions établi, à l'aide d'arguments thermodynamiques, que la solubilité observée pour l'aluminate monocalcique CaO, Al_2O_3 devait en fait être interprétée comme celle d'un état superficiellement hydroxylé par interaction directe entre les molécules d'eau et la phase solide anhydre.

Nous nous proposons de montrer que ce processus s'étend à d'autres cas, notamment celui des silicates de calcium constituants du ciment Portland et en particulier au principal d'entre eux 3 CaO, SiO_2 (noté C_3S par abréviation). Pour simplifier, le problème sera traité en considérant seulement l'ion $H_3SiO_4^-$ prépondérant dans un domaine limité de pH ($9{,}6 < pH < 12{,}7$) et un hydrosilicate $Ca(OH)H_3SiO_4$ correspondant au seul rapport $CaO/SiO_2 = 1$.

Les réactions peuvent s'écrire ([2], [3]) :

(1) $$3\,CaO,\ SiO_2 + 4\,H_2O_l \rightleftarrows 3\,Ca_{Ca}\,OH^{\cdot}_{O}\,H_3SiO^{\cdot\cdot\cdot}_{4\,SiO_4} + 4\,OH^-_{ad}, \qquad \Delta G_1$$

(2) $$3\,Ca_{Ca}\,OH^{\cdot}_{O}\,H_3SiO^{\cdot\cdot\cdot}_{4\,SiO_4} + 4\,OH^-_{ad} \rightleftarrows 3\,Ca^{2+}_{aq} + 5\,OH^-_{aq} + H_3SiO_{4_{aq}}, \qquad \Delta G_2$$

(3) $$Ca^{2+}_{aq} + OH^-_{aq} + H_3SiO^-_{4_{aq}} \rightleftarrows Ca(OH)H_3SiO_4 \downarrow, \qquad \Delta G_3$$

(4) $$3\,CaO,\ SiO_2 + 4\,H_2O_l \rightleftarrows Ca(OH)H_3SiO_4 \downarrow + 2\,Ca^{2+} + 4\,OH^-. \qquad \Delta G$$

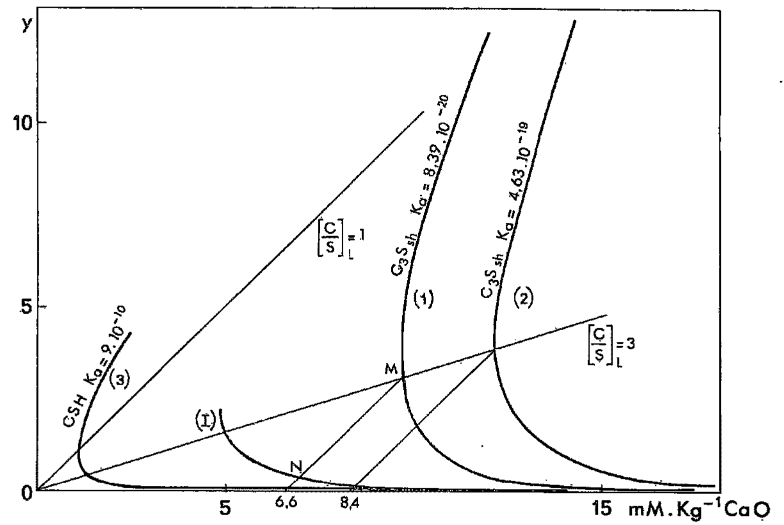
L'état superficiellement hydroxylé est représenté en utilisant les symboles des éléments de structure de Kröger et Vink [réaction (1)]; les points figurent les charges effectives positives et les OH^- résultant de l'hydrolyse sont supposés adsorbés (OH^-_{ad}).

Si l'on admet que la solubilité effective est celle de cet état superficiellement hydroxylé (noté C_3S_{sh}) la réaction (2) est en équilibre et la variation d'enthalpie libre depuis l'état anhydre $\Delta G'$ est celle de la réaction globale $(1+2)$: $\Delta G' = \Delta G_1 + \Delta G_2$ avec $\Delta G_2 = 0$.

Le calcul de $\Delta G'$ nécessite la connaissance des concentrations ioniques à saturation; mais il n'existe pas de période d'induction, précédant la précipitation de l'hydrosilicate, de durée suffisante pour permettre leur détermination.

Des valeurs par défaut peuvent toutefois être obtenues en procédant à des essais de dissolution de C_3S sur filtre « Millipore » dans un volume limité d'eau, car les germes d'hydrosilicates sont éliminés du filtrat dont la sursaturation, par rapport à ces derniers, bien qu'encore notable, n'est plus suffisante pour donner lieu à une nucléation rapide.

Compte tenu de la quantité d'hydrosilicates précipitée que l'on peut déduire de l'écart à 3 (dans l'hypothèse d'une dissolution congruente de C_3S_{sh}) du rapport CaO/SiO_2 dans le



Domaine des solutions sursaturées à germination lente entre la courbe (I) expérimentale et la courbe de solubilité de l'hydrosilicate (CSH).

filtrat, une courbe de solubilité de C_3S_{sh} a été mise en place sur le diagramme chaux-silice-eau [4] (*fig.*), mais la technique expérimentale ne permettant pas d'atteindre la saturation, cette courbe est certainement très en-deçà de la courbe de solubilité réelle.

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$X+Y=1 \qquad \text{avec} \quad X=\frac{\psi}{2x} \quad \text{et} \quad Y=\frac{y}{2x},$$

x, ψ et y désignant respectivement les concentrations molaires massiques des ions Ca^{2+}, OH^- et $H_3SiO_4^-$.

Avec ces notations :

$$\Delta G' = (\Delta G^0)' + RT\,\mathrm{Log}_e\,64\,(x\gamma\pm)^9\,(1-X)\,X^5,$$

$\gamma\pm = 10^{-1,756\sqrt{x}}$ est tiré de la formule simplifiée de Debye et Hückel.

L'intersection de l'axe de congruence 3 (X = 0,833) avec la courbe présumée de solubilité de C_3S_{sh} donne :

$$x = 9,78.10^{-3}\,\text{mole.kg}^{-1} \quad (x\gamma\pm = 6,46.10^{-3}).$$

$(\Delta G^0)'$ peut être calculé à l'aide des données thermodynamiques existantes rassemblées dans le tableau :

TABLEAU

	$3\,CaO, SiO_2$	H_2O_l	Ca^{2+}_{aq}	$H_3SiO^-_{4_{aq}}$	OH^-_{aq}
ΔG^0_{298} (kJ.mole^{-1}).......	−2 782,63	−236,96	−552,51	−1 254,06	−157,14

On obtient : $(\Delta G^0)' = 33{,}18\,\text{kJ.mole}^{-1}$ et $K' = 1{,}52.10^{-6}\,\text{mole}^9.\text{kg}^{-9}$. Il convient d'ailleurs de remarquer que l'équation précédente donnerait à l'équilibre ($\Delta G' = 0$), $x\gamma\pm = 0{,}192\,\text{mole.kg}^{-1}$ ce qui conduirait à une solubilité théorique de C_3S anhydre très élevée par rapport à celle de C_3S, comme l'a également établi Stein [5].

Avec ces données, on calcule $\Delta G_1 = \Delta G' = -75{,}20\,\text{kJ.mole}^{-1}$. Cette valeur décroîtrait (en valeur absolue) si la solubilité de C_3S_{sh} était plus forte, par exemple avec $x = 12{,}3.10^{-3}$ mole.kg^{-1}, $\Delta G' = -70{,}84$ kJ.mole^{-1}.

Il est intéressant maintenant de calculer $\Delta G'' = \Delta G_2 + \Delta G_3$ dans les conditions où l'hydrosilicate $Ca(OH)H_3SiO_4$ est en équilibre avec la solution ($\Delta G_3 = 0$). Pour cela, on calcule ΔG total correspondant à l'équation (4), car

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3,$$
$$\Delta G'' = \Delta G - \Delta G' = \Delta G_2.$$

La composition de la solution en équilibre avec l'hydrosilicate de rapport chaux/silice = 1 est donnée sur le diagramme chaux-silice-eau (*fig.*) par l'intersection avec la courbe de solubilité de $Ca(OH)H_3SiO_4$ d'une parallèle à la droite de congruence 1, issue du point M représentant la composition de la solution en équilibre avec C_3S_{sh}. Comme la courbe expérimentale est très voisine de l'axe des x, ce point est calculé en prenant comme équation de cette courbe (réaction 3 inversée) :

$$4x^3.10^{-5{,}269\sqrt{x}}(1-X)X = 9.10^{-10}.$$

L'intersection donnant $x = 6{,}6.10^{-3}$ mole.kg^{-1}, on tire de cette équation $X = 0{,}998$ et $y = 2{,}77.10^{-5}$ mole.kg^{-1}.

Dans le cas d'une plus grande solubilité de C_3S_{sh} ci-dessus envisagée ($x = 12{,}3.10^{-3}$ mole.kg^{-1}) le même calcul donnerait $X = 0{,}999$ et $y = 1{,}85.10^{-5}$ mole.kg^{-1}.

De la constante d'équilibre $K_3 = 9.10^{-10}$ mole^3.kg^{-3} déterminée expérimentalement, on remonte à $\Delta G^0_3 = 51{,}37$ kJ.mole^{-1} et compte tenu des valeurs du tableau, à celle de ΔG^0_{298} de formation de $Ca(OH)H_3SiO_4$: $-2\,015{,}09$ kJ.mole^{-1} puis à la valeur de $\Delta G^0_4 = -18{,}24$ kJ.mole^{-1} [réaction (4)].

On en tire alors pour l'équation globale (4) :

$$\Delta G = -18\,240 + RT\log_e 16x^6.10^{-10{,}537\sqrt{x}}X^4.$$

Les valeurs calculées pour $x = 6{,}6.10^{-3}$ et $12{,}3.10^{-3}$ mole.kg^{-1} sont alors respectivement :

$$\Delta G = -90{,}58\,\text{kJ.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad -87{,}62\,\text{kJ.mole}^{-1}$$

d'où

$$\Delta G'' = -15{,}38\,\text{kJ.mole}^{-1} \quad \text{et} \quad -16{,}78\,\text{kJ.mole}^{-1}.$$

En conclusion, notre hypothèse suivant laquelle la solubilité effective de la phase anhydre est en réalité celle d'un état intermédiaire d'hydroxylation superficielle obtenu par réaction interfaciale directe avec l'eau permet d'expliquer la différence entre la solubilité effective de cette phase et sa solubilité théorique calculée au moyen des enthalpies libres normales de formation des constituants. Le calcul proposé conduit à une évaluation de la part d'enthalpie libre mise en jeu par l'étape d'hydroxylation superficielle dans le processus d'hydratation totale en un hydrosilicate de calcium de rapport $CaO/SiO_2 = 1$.

(*) Remise le 5 mars 1979, et acceptée, après révision, le 2 mai 1979.

[1] P. BARRET, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 569.
[2] P. BARRET, D. MENETRIER et D. BERTRANDIE, *Rev. Int. Temp. et Réfract.*, 14, 1977, p. 127.
[3] J. SKALNY, I. JAWED et H. F. TAYLOR, *World Cement Technology*, 1978, p. 183.
[4] D. MENETRIER, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 1977.
[5] H. N. STEIN, *Cement and Concrete Research*, 2, 1972, p. 167.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides,
L.A. n° 23, *C.N.R.S.*, *Faculté des Sciences Mirande*, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Effet de sites inactifs sur l'admittance opérationnelle d'une électrode immobile, siège d'une réaction contrôlée par diffusion semi-infinie.* Note (*) de **Eugène Levart** et **Mohamed Etman,** transmise par Paul Caro.

On expose deux méthodes de calcul du facteur d'atténuation de l'admittance de diffusion semi-infinie d'une électrode partiellement bloquée. Les résultats obtenus à l'aide d'une formule approchée, basée sur l'analogie avec une réaction chimique associée, s'accordent assez bien avec les valeurs précises calculées par la méthode des éléments finis.

Two methods for the calculation of the attenuation factor of the semi-infinite diffusion admittance of a partially blocked electrode are discussed. The results obtained using an approximate method based on the analogy with a homogeneous chemical reaction are in fair agreement with the precise values calculated by the finite element method.

Le comportement transitoire d'une électrode partiellement bloquée peut être défini par un facteur d'atténuation ρ, égal au rapport de son admittance de diffusion à celle d'une électrode totalement active, placée dans les mêmes conditions. Le calcul de ρ en fonction du paramètre de Laplace s, du taux de recouvrement θ et de la distance λ séparant les centres de deux sites voisins a été effectué pour une électrode à disque tournant [1]. Toutefois, en raison des difficultés mathématiques rencontrées, il n'a pas été tenu compte des composantes de la vitesse du liquide parallèles au plan du disque. Les valeurs de ρ ainsi calculées pour les fréquences auxquelles la convection intervient étaient légèrement inférieures à celles mesurées expérimentalement sur des électrodes modèles [2]. En haute fréquence, la convection devenant négligeable devant la diffusion, ces dernières tendaient bien vers la limite $1-\theta$, prévue par la théorie [3].

En revanche, les valeurs de $\rho(s)$ correspondant à des conditions de diffusion semi-infinie ne sont plus entachées d'une telle erreur. Elles devraient donc décrire précisément la réalité physique (à l'erreur de convection naturelle près) pour une électrode partiellement bloquée immobile. Ce dernier cas a été récemment traité par Gueshi et coll. [4]. Ces auteurs ont mis à profit l'analogie formelle existant entre l'équation qu'ils ont formulée et celle décrivant un cas différent, où le transfert de charge est précédé par une réaction chimique homogène du premier ordre [5]. Ils ont ainsi pu relier les paramètres du recouvrement θ et R (rayon d'un cercle ayant une surface égale à celle de la maille hexagonale de leur réseau) à ceux de la réaction chimique :

(1) $$K = k_f / k_b = \theta/(1-\theta),$$

(2) $$L = k_f + k_b = 2\,D/R^2\,\theta(1-\theta)\ln(1+\theta{,}27\,R/r)$$

où k_f et k_b sont les constantes de vitesse et D le coefficient de diffusion ; $r/R = (1-\theta)^{1/2}$ ou $\theta^{1/2}$ selon le modèle **A** ou **B** (voir *fig.*).

Pour obtenir l'expression analytique de l'impédance de diffusion semi-infinie pour une électrode partiellement bloquée, il suffit d'introduire les équations (1) et (2) dans l'expression de l'impédance de réaction $Z_r = K\,\sigma\,(s+L)^{-1/2}$ [6] et de l'associer à l'équation de Warburg, $Z_d = \sigma\,s^{-1/2}$. Le facteur d'atténuation s'exprime alors par :

(3) $$\rho = Z_d/(Z_d+Z_r) = 1/[1+K(1+L/s)^{-1/2}],$$

avec K et L donnés par les équations (1) et (2).

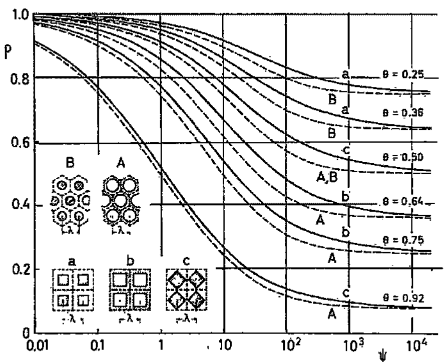
Étant donné que l'équation (2) n'a pu être obtenue qu'au prix de certaines hypothèses simplificatrices, il nous a paru intéressant de comparer les valeurs de $\rho(s)$ résultant de

l'équation (3) avec les valeurs précises pouvant être calculées par une méthode s'apparentant à celle des éléments finis (7), déjà utilisée pour le calcul de ρ en régime stationnaire de diffusion finie [8] et en régime transitoire de diffusion convective [1].

Comme il a été montré dans la référence [1], il est commode de définir pour cela une grandeur sans dimension h, égale au rapport entre la composante transitoire de la concentration locale et celle qui caractérise la surface active, le potentiel de cette dernière étant considéré comme uniforme. Le facteur ρ est alors relié à $\partial h/\partial z$ par :

$$\rho = -(D/s)^{1/2} \int_0^\lambda \int_0^\lambda (\partial h/\partial z)_{z=0}\, dx\, dy/\lambda^2, \tag{4}$$

où λ^2 est la surface d'un maillon élémentaire (supposé carré) du réseau, conformément aux modèles **a**, **b** ou **c** (voir *fig.*) et z la coordonnée axiale.



Relation entre le facteur ρ et la fréquence réduite ψ pour différents taux de recouvrement θ.
En trait continu — modèles a, **b** et **c**; en trait discontinu — modèles **A** et **B**.

Si l'on définit une fréquence réduite $\psi = s\lambda^2/D$, le problème se ramène à la résolution de l'équation transitoire de diffusion :

$$\partial^2 h/\partial x^2 + \partial^2 h/\partial y^2 + \partial^2 h/\partial z^2 = h\psi/\lambda^2, \tag{5}$$

avec les conditions limites : 1° $h(\infty)=0$ (pour toute la surface, loin de l'électrode); 2° $h(0)=1$ (pour la surface active); 3° $(\partial h/\partial z)_{z=0}=0$ (pour la surface bloquée). En raison de la périodicité du réseau, h peut être représenté sous la forme :

$$h(x, y, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} X_{m,n} \cos(2\pi mx/\lambda) \cos(2\pi ny/\lambda). \tag{6}$$

L'équation (5) appliquée à chacun des termes de la série double donne :

$$d^2 X_{m,n}/dz^2 = X_{m,n}[4\pi^2(m^2+n^2)+\psi]/\lambda^2. \tag{7}$$

Compte tenu de la première condition limite, $X_{m,n}(\infty)=0$; la solution peut donc s'écrire :

$$X_{m,n} = A_{m,n} \exp\{-[4\pi^2(m^2+n^2)+\psi]^{1/2} z/\lambda\}. \tag{8}$$

On obtient finalement :

$$h = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} A_{m,n} \exp\{-[4\pi^2(m^2+n^2)+\psi]^{1/2} z/\lambda\} \cos(2\pi mx/\lambda) \cos(2\pi ny/\lambda). \tag{9}$$

Pour la surface active, on en déduit à l'aide de la seconde condition limite :

$$\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} A_{m,n}\cos(2\pi mx/\lambda)\cos(2\pi ny/\lambda)=1 \tag{10}$$

et pour la surface bloquée, on trouve compte tenu de la troisième condition limite :

$$\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} A_{m,n}[4\pi^2(m^2+n^2)+\psi]^{1/2}\cos(2\pi mx/\lambda)\cos(2\pi ny/\lambda)=0. \tag{11}$$

On résout le système (10)-(11) en limitant le nombre de termes dans la série double de façon à ce qu'il soit égal au nombre r de sous-éléments contenus dans un maillon du réseau. Les valeurs de $A_{0,0}$ ainsi trouvées sont extrapolées vers $r \to \infty$. Conformément à l'équation (4), la limite de $A_{0,0}$ pour $r \to \infty$ s'identifie à ρ, les intégrales sur λ^2 de tous les autres termes $A_{m,n}$ étant nulles.

Les résultats de ces calculs ainsi que ceux obtenus à l'aide de la formule (3) sont visibles sur la figure.

On constate que : 1° l'écart relatif sur ρ est d'autant plus important que le taux de recouvrement θ est grand; 2° quelle que soit la valeur de θ, cet écart passe par un maximum au voisinage de la fréquence réduite $\psi=100$ où il atteint 20 % (pour $\theta=0{,}96$).

TABLEAU

Comparaison des valeurs de ρ *calculées à partir de la formule* (3) (ρ^*) *avec les valeurs précises obtenues par la méthode des éléments finis : pour les sites carrés* (ρ) *et pour les sites ronds* (ρ').

θ	ψ	ρ modèle **a**	ρ′ modèle **a′**	ρ* modèle **B**	1 − ρ*/ρ′ (%)
0,25	1	0,971	0,970	0,964	0,6
	10	0,919	0,916	0,899	1,9
	100	0,834	0,831	0,800	3,8
0,4444	1	0,930	0,927	0,916	1,2
	10	0,817	0,811	0,785	3,3
	100	0,673	0,668	0,623	6,8
0,64	1	0,871	0,865	0,846	2,2
	10	0,694	0,680	0,644	5,2
	100	0,503	0,496	0,439	11,5
		modèle **b**	modèle **b′**	modèle **A**	
0,36	1	0,966	0,957	0,945	1,2
	10	0,904	0,882	0,851	3,5
	100	0,785	0,770	0,712	7,5
0,5556	1	0,904	0,896	0,875	2,4
	10	0,759	0,744	0,700	6,0
	100	0,578	0,571	0,514	9,9
0,75	1	0,777	0,769	0,747	2,9
	10	0,542	0,531	0,497	7,0
	100	0,353	0,348	0,308	13,0
0,96	1	0,392	0,384	0,366	4,7
	10	0,177	0,170	0,158	7,1
	100	0,082	0,079	0,066	16,5

On pourrait être tenté d'expliquer ces écarts par le fait que le modèle utilisé n'était pas identique dans les deux démarches bien que nous ayons pris soin de comparer notre modèle **a** au modèle **B** et inversement. Toutefois, nous avons pu démontrer par calcul que la forme de la maille, hexagonale dans un cas et carrée dans l'autre, était sans influence sur les résultats obtenus.

Il restait à vérifier dans quelle mesure les écarts constatés devaient être attribués à la géométrie différente de sites qui sont ronds dans un cas et carrés dans l'autre. Pour cela, nous avons recalculé de nouvelles valeurs de $A_{0,0}$ après avoir remplacé dans nos modèles **a**, **b** et **c** les sites carrés par des polygones simulant de près un cercle, tout en maintenant la même superficie du site et le même nombre de sous-éléments finis que pour le modèle carré initial. Les différences constatées, extrapolées au nombre infini de sous-éléments, nous ont permis de corriger nos valeurs de ρ de façon à ce qu'elles correspondent à des sites de forme circulaire. On peut constater dans le tableau que des différences notables subsistent entre les nouvelles valeurs ρ' et celles de ρ^{τ} calculées à partir de la formule (3). Ces différences doivent donc être attribuées aux différentes hypothèses simplificatrices utilisées dans le travail [4] : à celle qui relie le flux radial de diffusion à la différence des concentrations moyennes dans chacun des espaces contigüs à la région active et inactive de la surface et à la définition de ces concentrations à l'aide d'un paramètre ajustable à partir des expériences.

En conclusion, la formule (3) qui est d'un emploi aisé décrit assez correctement l'allure générale du spectre d'impédance d'une électrode partiellement bloquée immobile, mais sa précision peut souvent s'avérer insuffisante. En revanche, les valeurs de ρ calculées par la méthode des éléments finis peuvent être considérées comme décrivant avec précision la réalité physique pour un modèle donné, quels que soient le recouvrement et la fréquence.

(*) Remise le 19 mars 1979 et acceptée, après révision, le 14 mai 1979.

[1] M. Etman, E. Levart et D. Schuhmann, *29th Meeting I.S.E.*, Budapest 1978, Extended Abstracts, p. 216; *J. Electroanal. Chem.* (sous presse).

[2] M. Etman, E. Levart et D. Schuhmann, *29th Meeting I.S.E.*, Budapest 1978, Extended Abstracts, p. 617; *J. Electroanal. Chem.* (sous presse).

[3] K. J. Vetter, *Z. Physik. Chem.*, 199, 1952, p. 300.

[4] T. Gueshi, K. Tokuda et H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 89, 1978, p. 247.

[5] H. Gerischer, *Z. Physik. Chem.*, 198, 1951, p. 286.

[6] O. Contamin, E. Levart et D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1977, p. 271.

[7] H. Zienkiewicz, *The Finite Elements Method in Engineering Science*, McGraw-Hill, Londres, 1971.

[8] E. Levart, D. Schuhmann, O. Contamin et M. Etman, *J. Electroanal. Chem.*, 70, 1976, p. 117.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue.

PHOTOCHIMIE. — *Comportement photochimique des systèmes cuivre-nitriles. II-systèmes cuivre (II)-nitriles.* Note (*) de **Michèle Bolte** et **Jacques Lemaire,** transmise par Jean Barriol.

L'étude du comportement photochimique des systèmes $CuCl_2$-nitriles montre l'existence d'un phénomène de photosolvatation de $CuCl_2$ suivi d'une photoréduction de Cu (II) en Cu (I). On observe de plus un effet de longueur d'onde important selon que l'on irradie dans les bandes de transfert de charges (CTTM) du complexe ou dans la transition *d-d* due au champ des coordinats. La présence d'une double liaison dans la molécule de nitrile modifie la cinétique de ces photoréactions.

A photosolvatation of $CuCl_2$ in different saturated and α, β unsaturated nitriles like acrylonitrile and methacrylonitrile and a subsequent photoreduction of Cu (II) can be observed. An important effect of excitation wavelength on the photochemistry supports the spectroscopic attributions of the transitions observed (CCTM and d-d *transitions). Unsaturation of the nitriles plays a significant role in the kinetics of these reactions.*

Nous avons entrepris l'étude des systèmes $CuCl_2$-nitriles parallèlement à celle des systèmes CuCl-nitriles [1]. En effet, quelles que soient les précautions prises lors des manipulations, il est extrêmement difficile d'éviter la présence de cuivre II dans des solutions de CuCl dans les nitriles. De plus, des études antérieures ont montré qu'il y avait complexation entre $CuCl_2$ et les nitriles ([2], [3]).

Ainsi Schrauzer indique l'existence d'un transfert de charge entre le groupement nitrile de l'acrylonitrile et le cuivre (II) [4]. La photolyse de $CuCl_2$ dans divers milieux organiques a également fait l'objet de travaux [5], notamment avec l'acétonitrile. Cependant, aucune étude photochimique complète n'a été réalisée jusqu'ici et, de plus, les expérimentations ont toujours été réalisées en présence de LiCl ce qui augmente considérablement la solubilité de $CuCl_2$ dans le milieu.

Ce travail concerne $CuCl_2$ en solution dans l'acétonitrile, l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE SOLUTIONS DE $CuCl_2$ DANS LES NITRILES. — Les nitriles sont distillés afin d'éliminer le stabilisant qu'ils contiennent; ils servent en même temps de coordinat avec $CuCl_2$ et de solvant pour le complexe. $CuCl_2$ est très peu soluble dans ce milieu, nous travaillons avec des concentrations de l'ordre de 10^{-3} M dans le nitrile.

TABLEAU I

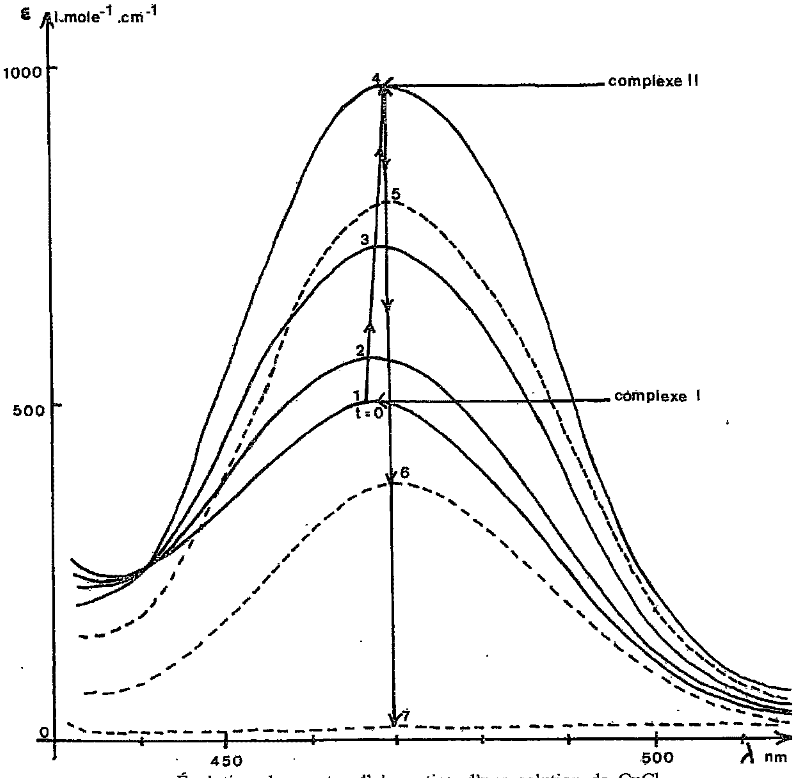
Caractéristiques des spectres d'absorption de $CuCl_2$ dans les nitriles

	Complexe I		Complexe II	
$CuCl_2$ dans	λ_{max} (nm)	ε (l.mole⁻¹.cm⁻¹)	λ_{max} (nm)	ε (l.mole⁻¹.cm⁻¹)
CH_3CN	255	2 250	253	1 860
	300	3 370	306	2 450
	458	292	460	600
$CH_2=CH-CN$	260	2 100	253	6 500
	303	3 300	296	4 900
	468	330	470	630
$CH_2=C(CH_3)-CN$	253	3 400	253	8 500
	320	2 830	315	2 300
	475	550	475	1 080

Les spectres d'absorption des solutions de $CuCl_2$ dans les nitriles saturés et insaturés sont analogues. Hormis l'absorption du nitrile, on observe trois bandes d'absorption dues à l'existence d'un complexe entre $CuCl_2$ et le nitrile (tableau I, complexe I) :

— deux transitions à environ 250 et 300 nm avec des coefficients d'extinction molaire élevés;

— une transition dans le visible avec une valeur de ε beaucoup plus faible.



Évolution du spectre d'absorption d'une solution de $CuCl_2$ dans l'acrylonitrile en fonction du temps d'irradiation à $\lambda = 492$ nm.

Nous avons attribué les deux premières bandes d'absorption à un transfert de charge entre l'atome d'azote et le cuivre II. Nous avons attribué la bande dans le visible à une transition *d-d* localisée sur le métal et due au champ des coordinats. Il n'apparaît pas de bande d'absorption spécifique des nitriles insaturés qui correspondrait à un transfert de charge entre la double liaison et le cuivre.

ÉTUDE DU COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE. — Nous avons étudié le comportement photochimique des systèmes $CuCl_2$-nitriles en irradiant à $\lambda = 253,7$, 296 et 491,6 nm. Quels que soient la longueur d'onde et le nitrile utilisés, nous observons le même phénomène en deux étapes :

1° La densité optique de la bande d'absorption dans le visible augmente, elle passe par un maximum avec une valeur de λ_{max} légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'ondes.

Durant cette augmentation, l'ensemble des courbes passe par un point isobestique (*fig.*).

L'acétonitrile et l'acrylonitrile sont connus pour donner avec $CuCl_2$ ou CuCl des monocristaux de stœchiométrie différente (CH_3CN, $CuCl_2$), (2 CH_3CN, 3 $CuCl_2$)... ([6], [7]). Nous avons par analogie envisagé la transformation photochimique d'un complexe I $CuCl_2$-nitrile en complexe II de stœchiométrie différente : les caractéristiques spectrales du complexe II sont comparées à celles du complexe I dans le tableau I. Les deux complexes se distinguent principalement par les valeurs des coefficients d'extinction molaire.

Le passage du complexe I au complexe II semble correspondre à une augmentation du nombre de coordinat nitrile dans la sphère de coordination du cuivre. En effet, par dilution d'une solution dans laquelle existe le complexe I, nous observons la transformation immédiate en complexe II.

Nous avons ainsi attribué l'évolution photochimique observée à une photosolvatation de $CuCl_2$.

$$\underset{\text{solide}}{CuCl_2} \rightarrow \underset{\text{en solution}}{CuCl_2} \underset{\Delta}{\overset{h\nu}{\rightarrow}} (CuCl_2, 2\,RC\equiv N),$$

$R = CH_3-$, $CH_2=CH-$ ou $CH_2=C(CH_3)-$.

2° La densité optique de la bande d'absorption dans le visible décroît jusqu'à décoloration complète de la solution. Après la totale transformation du complexe I en complexe II (première étape), le cuivre (II) est photoréduit en cuivre (I).

Les rendements quantiques initiaux de photosolvatation et de photoréduction sont rassemblés dans le tableau II. Ils correspondent à une valeur moyenne de 5 % du degré d'avancement.

TABLEAU II

Rendements quantiques initiaux

$CuCl_2$ dans	$\lambda_{irr} = 253,7$ nm		$\lambda = 296$ nm		$\lambda = 491,6$ nm	
	φ^0_{solv}	φ^0_{red}	φ^0_{solv}	φ^0_{red}	φ^0_{solv}	φ^0_{red}
CH_3CN	0,20 ± 0,02	0,020 ± 0,002	0,20 ± 0,02	0,030 ± 0,003	0,080 ± 0,008	0,080 ± 0,008
$CH_2=CN-CN$	0,38 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,77 ± 0,07	0,18 ± 0,02	0,35 ± 0,04	0,17 ± 0,02
$CH_2=C(CH_3)-CN$	0,19 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,47 ± 0,05	0,17 ± 0,02	1,0 ± 0,1	0,34 ± 0,03

DISCUSSION. — Quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation utilisée, on observe toujours une photosolvatation suivie d'une photoréduction. On note cependant un effet de longueur d'onde important selon qu'on irradie dans les bandes de transfert de charge (253,7 et 296 nm) ou dans la transition due au champ des coordinats (491,6 nm). Il faut de plus séparer les résultats obtenus avec l'acétonitrile et avec les nitriles α, β insaturés.

La solvatation de $CuCl_2$ dans l'acétonitrile est favorisée par irradiation dans les bandes de transfert de charge tandis que la photoréduction est difficile dans tous les cas.

Les rendements quantiques observés pour l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile sont, dans l'ensemble, plus élevés. Dans le cas particulier de la photosolvatation de $CuCl_2$ dans le méthacrylonitrile (λ_{irr}=491,6 nm), chaque photon est efficace. L'insaturation de la

molécule de nitrile joue donc un rôle important dans la cinétique des phénomènes observés.

Elle peut accentuer le caractère nucléophile (donneur σ) du groupement nitrile et favoriser ainsi la photosolvatation et la photoréduction. Les bandes de transfert de charge observées en ultraviolet correspondraient donc à un transfert du coordinat nitrile vers le cuivre (soit un transfert « CTTM »).

(*) Remise le 14 mai 1979.

[1] M. Bolte et J. Lemaire, à paraître.
[2] J. Sykora, E. Horvath et J. Gazo, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 442, 1978, p. 235-255.
[3] J. Sykora, I. Giovanni et D. Camassei, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 207, 1978.
[4] G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1891.
[5] J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2121.
[6] R. D. Willett et R. F. Rundle, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 838.
[7] M. Massaux, M. T. Le Bihan et R. Chevalier, *Acta Cryst.*, 1977, B 33, p. 2084.

Laboratoire de Photochimie, U.E.R., Sciences exactes et naturelles,
Ensemble scientifique des Cézeaux,
Université de Clermont-II, B.P. n° 45, 63170 *Aubière.*

MÉTALLURGIE. — *Le système manganèse-platine. Détermination de l'enthalpie de transition antiferro-antiferro de Mn_3Pt.* Note (*) de **Denis Ansel, Jean-Paul Auffredic** et **Jean Debuigne,** présentée par Fernand Gallais.

Le changement de structure antiferromagnétique apparaissant dans l'alliage ordonné Mn_3Pt a été étudié par dilatométrie et calorimétrie. Il s'effectue par à-coups et engendre dans l'échantillon des contraintes internes se traduisant par l'apparition de microfissures. Cette transformation du premier ordre présente une hystérésis minimale de 10°C et une chaleur latente de $5{,}86 \pm 0{,}08\ J.g^{-1}$.

The change of antiferromagnetic structure which takes place within the ordered alloy Mn_3Pt has been studied by dilatometry and calorimetry. This transformation takes place by jerks and generates, in the sample, internal stresses which are revealed by the appearance of microcracks. It is a first order transformation which presents a minimum hysteresis of 10°C and a latent heat of $5.86 \pm 0.08\ J.g^{-1}$.

La synthèse des résultats des travaux d'un certain nombre d'auteurs ([1]-[5]) concernant le système binaire manganèse-platine figure dans l'ouvrage de Hansen [6]. Des résultats récents [7] complètent le diagramme publié.

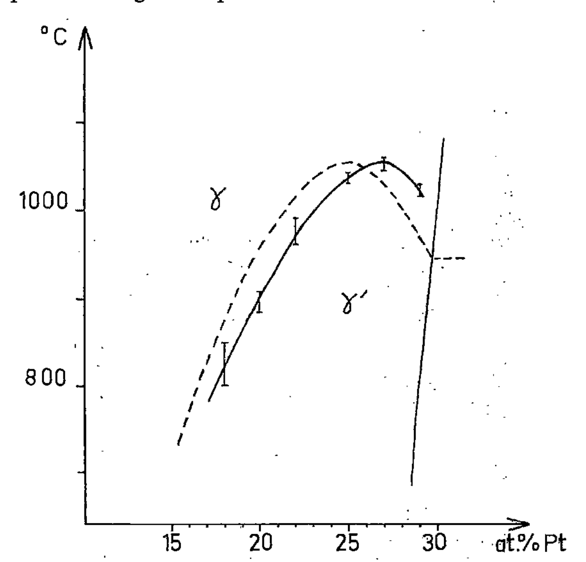


Fig. 1. — Transformation ordre-désordre de $Mn_{3+x}Pt_{1-x}$.

Dans le domaine γ, pour des compositions voisines de Mn_3Pt, apparaît une surstructure de type Cu_3Au. La mise en ordre se traduit en particulier par une contraction du réseau cristallin. Notre étude dilatométrique de la transformation ordre-désordre des alliages $Mn_{3+x}Pt_{1-x}$, dilatométrie sous ultra-vide et à grande sensibilité, nous a amenés à proposer une modification du diagramme de phases de E. Raub et coll. [4] dans le domaine γ. Les résultats de ces auteurs sont représentés en traits discontinus sur la figure 1; notre proposition y est reportée en trait continu, définissant la frontière entre le domaine de la phase γ désordonnée et celui de la phase γ' ordonnée. La température la plus élevée pour la

mise en ordre est obtenue pour un alliage contenant 27 atomes pour-cent de platine, c'est-à-dire pour $x = -0{,}08$. Le domaine biphasé $\gamma + \gamma'$ n'a pas été mis en évidence de manière convaincante et nous semble particulièrement étroit.

L'anomalie magnétique remarquée par T. Yokoyama et coll. [3] entre 60 et 280°C, pour des teneurs en Manganèse comprises entre 72 et 80 atomes pour-cent, a été étudiée par E. Krén et coll. ([8]-[15]) et ces derniers auteurs ont conclu à l'existence de deux types de structures antiferromagnétiques : triangulaire à basse température et colinéaire à température plus élevée. Une dilatation importante du réseau cristallin accompagnée d'un effet endothermique marque le passage de la structure triangulaire à la structure colinéaire, autorisant ainsi une étude dilatométrique et calorimétrique de cette transition du premier ordre.

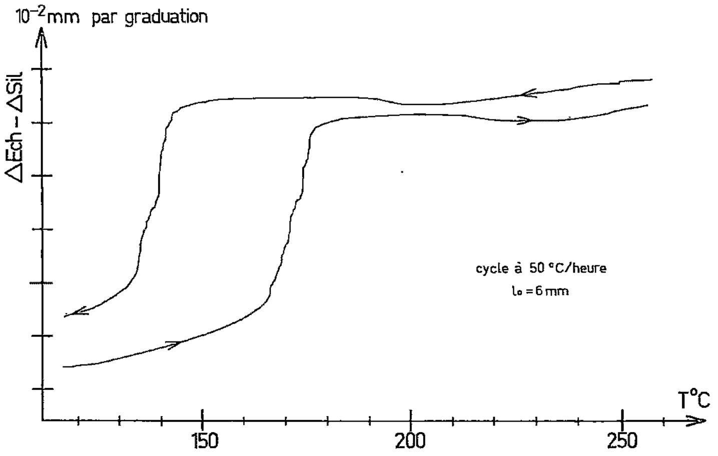


Fig. 2. — Étude dilatométrique de la transition entre les structures antiferromagnétiques triangulaire et colinéaire d'un alliage $Mn_{3+x}Pt_{1-x}$ ($x = -0{,}044$) $- l_0 = 6$ mm.

Résultats dilatométriques. — Le dilatogramme de la figure 2, enregistré à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 50°C/h, est relatif à un alliage à 26,1 atomes pour-cent de platine ($x = -0{,}044$).

La forte variation de longueur à la transformation s'effectue par sauts successifs témoignant d'une transformation par domaines au sein de l'échantillon. Le réseau de domaines est probablement en rapport avec le réseau de fissures, visible en métallographie, permettant la libération des contraintes induites par la transformation. L'hystérésis de la transition subsiste, avec une amplitude d'environ 10°C, lors d'un cycle effectué par paliers à températures successives. Dans cette expérience, la transformation est totale dans un intervalle de température de 3 à 5°C, à l'intérieur duquel coexistent les deux types de structure antiferromagnétique.

Résultats calorimétriques. — L'étude microcalorimétrique de cette transition a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre Calvet. L'échantillon, de masse voisine de 2,5 g, a été gardé en permanence sous-courant d'argon purifié. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse de chauffage ou de refroidissement de 1,2 ou 5°C/h. L'étalonnage du microcalorimètre a été effectué par effet Joule grâce à une résistance électrique entourant le porte échantillon.

Nous avons représenté sur la figure 3 un enregistrement obtenu lors d'un cycle thermique réalisé à la vitesse de 2°C/h.

Le passage de la structure antiferromagnétique de basse température à celle de haute température se produit entre 147 et 168°C et s'effectue par sauts successifs, confirmant ainsi

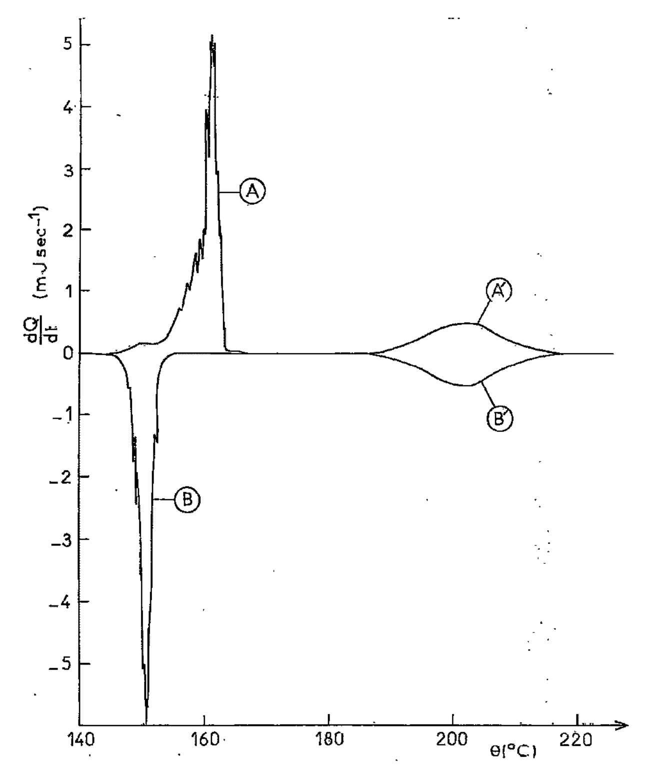


Fig. 3. — Courbes d'analyse calorimétrique différentielle obtenues au chauffage (courbes A et A') et au refroidissement (courbes B et B') avec l'alliage $Mn_{3+x}Pt_{1-x}$ ($x=-0{,}044$) $-m=2{,}415\,5$ g, $v(\theta)=2$°C/h.

les résultats dilatométriques. Cette transition présente une hystérésis d'environ 10°C, qui varie peu pour des vitesses de chauffage ou de refroidissement comprises entre 1 et 5°C/h. La chaleur de cette transition est égale à $5{,}86 \pm 0{,}08$ J.g^{-1}.

Le pic de faible amplitude, s'étalant entre 186 et 216°C, révélé par la courbe d'analyse calorimétrique différentielle, est attribué à la transition antiferromagnétique-paramagnétique.

La variation d'enthalpie correspondant à cette transition est évaluée à $4{,}90 \pm 0{,}40$ J.g^{-1}. Des mesures de chaleur massique permettront de mieux caractériser cette transition.

(*) Remise le 30 octobre 1978 et acceptée, après révision, le 7 mai 1979.

[1] U. Zwicker, *Z. Metallkunde*, 42, 1951, p. 246.
[2] M. Auwarter et A. Kussmann, *Ann. Physik*, 7, 1950, p. 169.
[3] T. Yokoyama et M. Wuttig, *Z. Metallkunde*, 54, 1963, p. 308.
[4] E. Raub et W. Mahler, *Z. Metallkunde*, 46, 1955, p. 282.

[5] K. Brun, A. Kjekshus et W. B. Pearson, *Phil. Mag.*, 10, 1964, p. 291.
[6] Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Cy., 1958.
[7] D. Ansel et J. Debuigne, *J. of the Less-Common Metals*, 60, n° 2, 1978, p. 151.
[8] E. Krén, *Phys. Lett.*, 21, 1966, p. 383.
[9] E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom et P. Szabó, *Phys. Lett.*, 20, 1966, p. 331.
[10] E. Krén, G. Kádár, L. Pál et P. Szabó, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 1265.
[11] E. Krén, P. Szabó, L. Pál, T. Tarnóczi, G. Kádár et C. Hargitai, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 469.
[12] E. Krén, G. Kádár, L. Pál, J. Sólyom, P. Szabó et T. Tarnóczi, *Phys. Rev.*, 171, 1968, p. 574.
[13] E. Krén, G. Kádár et P. Szabó, *Phys. Lett.* A, 26, 1968, p. 556.
[14] E. Krén, E. Zsoldos, M. Barberon et R. Fruchart, *Solid State Commun.*, 9, 1971, p. 27.
[15] E. Krén, G. Kádár, L. Pál, E. Zsoldos. M. Barberon et R. Fruchart, *J. Phys.*, 32, 1971, p. C1-980.

D. A. et J. D. : *Laboratoire de Métallurgie et Physicochimie des Matériaux de l'I.N.S.A. de Rennes,*
B.P. n° 14 A, 35031 *Rennes Cedex;*

J.-P. A. : *Laboratoire de Chimie minérale, U.E.R., S.P.M., avenue du Général-Leclerc,* 35042 *Rennes Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de liposaccharides par couplage entre un glyco-amino-acide glycoprotéinique et différents acides gras. Étude structurale par diffraction des rayons X.* Note (*) de **Monique Prudhomme, André Douy** et **Bernard Gallot**, présentée par Georges Champetier.

Des liposaccharides amphipatiques ont été synthétisés par couplage entre le glyco-amino-acide O β de l'ovomucoïde et des acides gras possédant de 8 à 24 atomes de carbone. Le couplage a été réalisé par réaction de la fonction acide carboxylique de l'acide gras, activée sous forme de chlorure d'acide ou d'ester actif, avec la fonction amine du résidu asparagine du glyco-amino-acide. La diffraction des rayons X a montré que les liposaccharides présentent à l'état sec et en solution concentrée dans l'eau une structure hexagonale. Dans cette structure, de longs cylindres parallèles formés par les chaînes paraffiniques hydrophobes des liposaccharides sont assemblés suivant un réseau bidimensionnel hexagonal et les chaînes saccharidiques hydrophiles et l'eau occupent l'espace entre les cylindres.

Amphipatic liposaccharides have been synthesized by coupling between the glyco-amino acid O β from ovomucoïd and fatty acids with 8 to 24 carbon atoms. Coupling has been achieved by reaction of the carboxylic acid function of the fatty acid (activated under the form of acid chloride or active ester) with the amine function of the asparagine residue of the glyco-amino-acid. X-ray diffraction has shown that liposaccharides exhibit, in the dry state and in water concentrated solution, a hexagonal structure. In this structure, long and parallel cylinders formed by the hydrophobic paraffinic chains of liposaccharides are arranged in a two dimensional hexagonal array and hydrophilic carbohydrate chains and water fill the space between the cylinders.

Les protéines membranaires sont des molécules globulaires amphipatiques, leurs régions hydrophobes sont ancrées dans la double couche lipidique formant la matrice de la membrane et leurs régions hydrophiles en émergeant sur une face ou sur les deux faces [1]. Des copolymères bi ou triséquencés amphipatiques possédant des séquences d'intérêt biologique constituent donc des modèles simplifiés de protéines membranaires.

Nous avons déjà réalisé la synthèse et l'étude de deux types de copolymères amphipatiques : des copolymères possédant une séquence polypeptidique hydrophile et une séquence polyvinylique hydrophobe [2] et des copolymères possédant une séquence saccharidique hydrophile et une séquence peptidique hydrophobe ([3], [4]). Dans la présente Note, nous décrirons la synthèse et la structure de liposaccharides amphipatiques obtenus par couplage entre le glyco-amino acide O β de l'ovomucoïde et différents acides gras.

I. SYNTHÈSE DES LIPOSACCHARIDES. — (A) *Obtention du glyco-amino-acide* O β. — Le glyco-amino-acide O β est obtenu par hydrolyse pronasique [5] de l'ovomucoïde extraite du blanc d'œuf de Poule [6]. Il est séparé de l'autre glyco-amino-acide O α de l'ovomucoïde par une série de chromatographies sur différentes colonnes [5].

Le glyco-amino-acide O β a une masse moléculaire de 3 134 et contient 16 résidus saccharidiques (1 galactose, 5 mannoses et 10 N-acétylglucosamine) et un résidu asparagine (lié par sa chaîne latérale a l'extrémité réductrice de la N-acétylglucosamine terminale) [7]. Le glyco-amino-acide O β porte donc sur son résidu asparagine un groupe COOH et un groupe NH_2 libres.

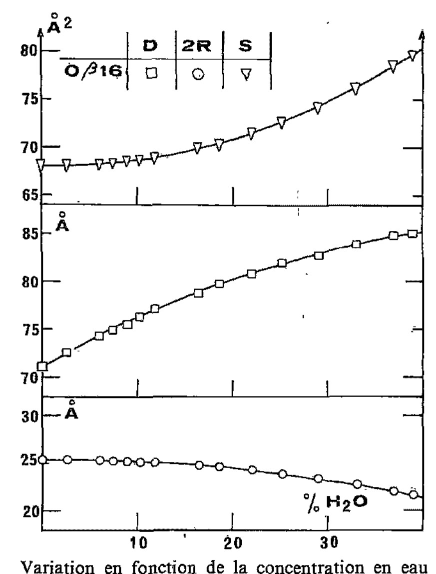
(B) *Synthèse des liposaccharides.* — Les liposaccharides sont obtenus par couplage entre la fonction amine primaire du résidu asparagine du glyco-amino-acide et la fonction acide carboxylique de l'acide gras. Pour réaliser ce couplage on active la fonction COOH de l'acide gras soit sous forme de chlorure d'acide soit sous forme d'ester actif.

1° *Méthode au chlorure d'acide.* — Une solution aqueuse de glyco-amino-acide O β et de triéthylamine est versée dans une solution dans l'éther de pétrole du chlorure d'acide gras (préparé par action de chlorure de thionyle sur l'acide gras). On laisse réagir pendant

24 h sous agitation, puis on précipite le liposaccharide formé par l'éthanol absolu, filtre et lave à l'éther éthylique.

Le rendement de la réaction de couplage ne dépasse jamais 40 %. En effet une partie du chlorure d'acide est hydrolysé par l'eau avant de pouvoir réagir avec la fonction amine du glyco-amino-acide. L'acide gras ainsi formé réagit ensuite avec du chlorure d'acide pour donner de l'anhydride d'acide (identifié par son spectre infrarouge).

2° *Méthode à la DCCI.* — On fait réagir le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) sur l'acide gras en solution dans le diméthyl formamide et on obtient un ester actif. On verse ensuite



Variation en fonction de la concentration en eau des paramètres de la structure hexagonale du liposaccharide O β C_{16}.

la solution d'ester actif dans une solution de glyco-amino-acide O β dans le diméthylsulfoxyde. Après 24 h de réaction sous agitation, on élimine par filtration le précipité de dicyclohexylurée apparu, puis on isole le liposaccharide formé par lyophilisation.

Pour purifier le liposaccharide on élimine les traces d'acide gras restant par lavage à l'éther éthylique et le glyco-amino-acide O β n'ayant pas réagi, soit par chromatographie sur colonne de résine échangeuse de cations (« Dowex W × 2 », forme acide), soit par traitement avec un mélange éthanol/eau (90/10 en volume).

Le rendement en liposaccharide purifié est supérieur à 85 %.

(C) *Liposaccharides synthétisés.* — Nous avons couplé le glyco-amino-acide O β avec des acides gras possédant respectivement : 8, 12, 16, 20, 22 et 24 atomes de carbone. Les liposaccharides obtenus seront désignés par O β C_n où *n* sera le nombre d'atomes de carbone de l'acide gras utilisé lors de la synthèse. Par exemple, l'acide palmitique donne le liposaccharide O β C_{16}.

II. Étude structurale des liposaccharides. — Les liposaccharides O β C_n donnent des mésophases en solution dans un solvant sélectif (eau, DMSO) de leur partie hydrophile. L'existence de ces mésophases s'explique par l'incompatibilité des régions saccharidiques et paraffiniques des liposaccharides [8]. Nous avons étudié par diffraction des rayons X

la structure des mésophases aqueuses et des liposaccharides anhydres préparés par évaporation lente de l'eau de la mésophase.

(A) *Structure des liposaccharides.* — Les diagrammes de diffraction des rayons X fournis, tant par les liposaccharides secs que par les mésophases, contiennent dans leur région centrale une série de trois raies fines d'espacement de Bragg dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ caractéristique d'un système hexagonal, et dans la région des grands angles une bande floue à $s = 4{,}5$ Å^{-1} typique des paraffines liquides.

La structure des liposaccharides $O\beta C_n$ résulte donc de l'assemblage suivant un réseau bidimensionnel hexagonal de longs cylindres parallèles; les cylindres sont formés par les chaînes paraffiniques des acides gras à l'état quasi liquide tandis que le glyco-amino-acide et l'eau occupent l'espace entre les cylindres.

Les paramètres caractéristiques de cette structure sont la distance D entre les axes de deux cylindres voisins (directement déduite de l'espacement de Bragg des raies de diffraction), le diamètre 2 R des cylindres et la surface spécifique S calculé en utilisant les formules suivantes :

$$R^2 = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} D^2 \left(1 + \frac{C(1-X_B)v_A + (1-C)v_s}{CX_B v_B}\right)^{-1},$$

$$S = \frac{2 M_B v_B}{NR},$$

où c est la concentration en liposaccharide, X_B la teneur en chaînes paraffiniques du liposaccharide ($X_B = 0{,}062$ pour $O\beta C_{16}$), v_A le volume spécifique de la partie hydrophile du liposaccharide ($v_A = 0{,}62$ cm^3.g^{-1}), v_B le volume spécifique des chaînes paraffiniques hydrophobes ($v_B = 1{,}235$ cm^3.g^{-1} pour $O\beta C_{16}$), v_s le volume spécifique de l'eau, M_B la masse moléculaire des chaînes paraffiniques ($M_B = 211$ pour $O\beta C_{16}$) et N le nombre d'Avogadro. Une structure hexagonale inversée formée par des cylindres contenant les glyco-amino-acides et l'eau est impossible. En effet, pour le liposaccharide $O\beta C_{16}$ à l'état anhydre par exemple, la distance entre cylindres est D = 71 Å; si les cylindres contenaient les chaînes saccharidiques, leur diamètre deviendrait 2 R = 70 Å et il ne resterait pas suffisamment de place pour les chaînes paraffiniques, de plus la surface spécifique S atteindrait 186 Å^2 et serait beaucoup trop grande pour pouvoir être occupée par une chaîne paraffinique.

(B) *Influence de la concentration en eau.* — Comme le montre la figure, relative au liposaccharide $O\beta C_{16}$ pris à titre d'exemple, lorsque la concentration en eau augmente :

— la distance D entre les axes de deux cylindres voisins augmente;

— le diamètre 2 R des cylindres, contenant les chaînes paraffiniques insolubles, diminue;

— la surface spécifique S augmente.

(C) *Influence de la longueur de la chaîne paraffinique.* — Lorsque la longueur de la chaîne paraffinique augmente les paramètres structuraux D, 2 R et S augmentent tous.

(*) Remise le 23 avril 1979 et acceptée le 7 mai 1979.

[1] S. J. Singer et G. L. Nicolson, *Science*, 175, 1972, p. 720.

[2] J. P. Billot, A. Douy et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 1889.

[3] A. Douy et B. Gallot, *Makromol. Chem.*, 178, 1977, p. 1595.

[4] A. Douy et B. Gallot, *Biopolymers* (soumis pour publication).

[5] M. MONSIGNY, *Thèse Doctorat*, Lille, 1968.

[6] H. LINEWEAVER et C. W. MURRAY, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 565.

[7] J. MONTREUIL, *Pure Appl. Chem.*, 42, 1975, p. 431.

[8] B. GALLOT, *Liquid Crystalline Order in Polymers*, A. BLUMSTEIN, éd., Academic Press, New York, 1978, p. 191.

Centre de Biophysique moléculaire, C.N.R.S.,
avenue de la Recherche scientifique, 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude du système SbF_3-$Na_2C_2O_4$-H_2O*. Note (*)

de **Philippe Escande, Bernard Ducourant** et **Robert Fourcade**, présentée par Fernand Gallais.

L'étude du système SbF_3-$Na_2C_2O_4$-H_2O montre l'existence de deux composés : $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$ et $Na_3H(C_2O_4)_2SbOF.2H_2O$, ce dernier étant formé par des réactions de décomposition conduisant simultanément à Na_2SbF_5 et $NaHC_2O_4$. Les premiers résultats de l'étude structurale de $Na_3H(C_2O_4)_2SbOF.2H_2O$ sont donnés.

A study of SbF_3-$Na_2C_2O_4$-H_2O system shows the existence of two compounds: $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$ and $Na_3H(C_2O_4)_2SbOF.2H_2O$, the last one being made with double decay reaction, leading at the same time to Na_2SbF_5 and $NaHC_2O_4$. First results of the structural study of $Na_3H(C_2O_4)_2SbOF.2H_2O$ are given.

Dans un précédent travail [1], nous signalions une série de composés de formule générale $M_2C_2O_4(SbF_3)_2$, obtenus par addition des quantités adéquates d'oxalates alcalins et de trifluorure d'antimoine. L'étude structurale, effectuée ensuite sur $Na_2C_2O_4(SbF_3)_2$ [2]

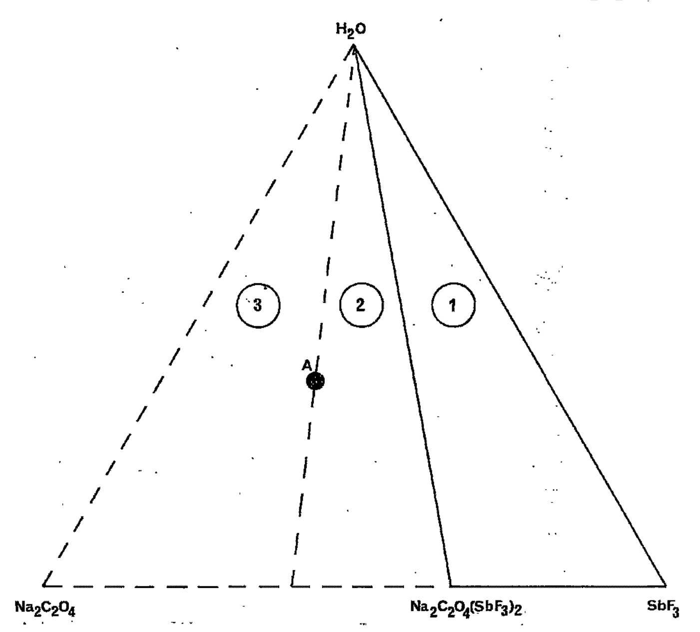


Fig. 1. — Schématisation du système $Na_2C_2O_4$-SbF_3-H_2O.

permettait de montrer la coordination des deux molécules de SbF_3 en position trans sur l'anion $C_2O_4^{=}$. Afin d'isoler de nouveaux composés faisant éventuellement apparaître de nouveaux types de coordination oxalate → Sb, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude plus complète du ternaire $Na_2C_2O_4$-SbF_3-H_2O.

Résultats et discussion. — Les mélanges ont été effectués par dissolution dans l'eau de trifluorure d'antimoine et d'oxalate de sodium, pour des compositions variant de 5 %, puis évaporation à sec, à 20°C, des mélanges obtenus. Trois domaines que nous avons repré-

sentés sur la figure 1 ont pu etre définis par leur diagramme de poudre de diffraction X. Cette représentation est schématique et ne correspond pas à un ternaire vrai du fait de l'existence dans les domaines 2 et 3 de réactions de décomposition.

DOMAINE 1. — C'est la seule partie du ternaire où les composés sont obtenus suivant la réaction d'addition :

$$x\, SbF_3 + Na_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4\,(SbF_3)_2 + (x-2)\, SbF_3 \quad \text{avec} \quad x > 2.$$

Les composés cristallisés ont été caractérisés par leurs diffractogrammes de poudre [1].

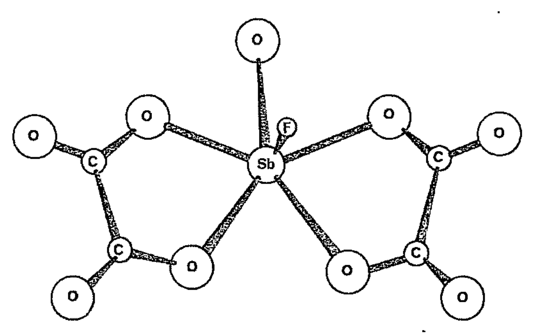


Fig. 2. — Structure de $[SbOF(C_2O_4)_2]^{=}$.

DOMAINES 2-3. — Dans la plus grande partie du « ternaire » contenant les zones 2-3, la compréhension a été délicate du fait de l'existence de nombreuses réactions de double décomposition conduisant à isoler des mélanges de produits cristallisés. Parmi ceux-ci, il a été assez aisé de reconnaître Na_2SbF_5, $NaHC_2O_4$ et $Na_2C_2O_4$ à l'aide de leurs diffractogrammes de poudre. A ces trois composés s'ajoutait un quatrième, toujours présent, au produit de solubilité le plus faible, donc facilement isolable, qui après analyse complète s'est avéré être :

$$Na_3H\,(C_2O_4)_2\,SbOF.2\,(H_2O).$$

La formulation précise de ce composé a été confirmée par la résolution structurale que nous avons effectuée ensuite par diffraction des rayons X sur monocristal.

TABLEAU I

Maille monoclinique avec	$a = 8,219\,(2)$ Å	–
	$b = 11,154\,(4)$ Å	$\beta = 116,40\,(5)°$
	$c = 13,650\,(5)$ Å	$Z = 4$
	$V = 1120,9$ Å^3	–
Masse molaire du motif	438,75	–
Masse volumique (g/cm³ à 20°C)	$\rho_{th} = 2,597$	$\rho_{exp} = 2,58$
Groupe d'espace	$P\,2_1/c$	–

Une étude préliminaire nous a permis de définir ses constantes de maille et groupe d'espace; nous avons rassemblé les résultats dans le tableau I. Le diffractogramme de poudre a pu être alors indexé et nous l'avons reporté dans le tableau II.

L'analyse des intensités relatives des raies du diffractogramme de poudre de chaque mélange évaporé à sec nous a permis de comprendre l'ensemble des réactions.

TABLEAU II

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I/I_0	h k l	d_{calc}	d_{obs}	I/I_0
1 0 0	7,362	7,33	100	$\bar{1}$ 2 4	2,909	2,917	10
1 1 0	6,144	6,12	76	0 4 0	2,788	2,791	9
0 2 0	5,577	5,57	13	$\bar{2}$ 3 1	2,741		
$\bar{1}$ 1 2	5,464	5,48	39	$\bar{2}$ 3 2	2,738	2,739	10
1 2 0	4,445	4,44	2	$\bar{3}$ 0 2	2,736		
0 2 2	4,120	4,12	29	1 3 2	2,698	2,696	11
$\bar{2}$ 0 2	4,047	4,05	45	1 2 3	2,668	2,664	22
1 0 2	3,923	3,91	5	2 3 0	2,615	2,613	8
$\bar{2}$ 1 1	3,813	3,81	32	2 1 2	2,598	2,596	11
1 1 2	3,701	3,695	20	$\bar{3}$ 1 1	2,572	2,570	2
2 1 0	3,495	3,490	31	0 4 2	2,537	2,539	9
1 3 0	3,318	3,318	15	3 0 0	2,453	2,450	40
$\bar{2}$ 2 2	3,275	3,270	20	1 1 4	2,403	2,402	11
$\bar{1}$ 3 2	3,197	3,201	8	0 3 4	2,361	2,364	1
$\bar{2}$ 0 4	3,134	3,144	24	1 3 3	2,352	2,355	1
$\bar{2}$ 2 3	3,058			$\bar{3}$ 2 4	2,314	2,315	3
0 0 4	3,056	3,057	6	$\bar{2}$ 4 1	2,298	2,298	3
1 3 1	3,051			$\bar{2}$ 4 2	2,296		
$\bar{2}$ 1 4	3,017	3,025	29	3 2 0	2,246	2,243	7

Au point A correspondant formellement au mélange obtenu avec $2\,SbF_3$, $3\,Na_2C_2O_4$ et $3\,H_2O$, on peut écrire la réaction :

$$2\,SbF_3+3\,Na_2C_2O_4+3\,H_2O \rightarrow Na_3H(C_2O_4)_2\,SbOF.2\,H_2O+Na_2SbF_5+NaHC_2O_4,$$

qui peut être décomposé de la façon suivante :

$$2\,SbF_3+H_2O \rightarrow SbOF+SbF_5^{=}+2\,H^+,$$

ce qui explique la formation de l'oxyfluorure d'antimoine et du pentafluoroantimonate, les protons ainsi libérés étant utilisés pour la formation d'oxalate acide, ce qui laisse libre deux Na^+ pour former Na_2SbF_5. On peut alors écrire :

$$x\,Na_2C_2O_4+2\,H^+ \rightarrow Na_3H(C_2O_4)_2+NaHC_2O_4+2\,Na^++(x-3)\,Na_2C_2O_4.$$

Il devient dès lors aisé d'écrire les équations de réaction dans les zones 2 et 3; en 3, l'oxalate de sodium en excédent se retrouve à sec. En 2, le trifluorure d'antimoine en excès par rapport à la composition A se fixe sur de l'oxalate de sodium pour former $Na_2C_2O_4\,(SbF_3)_2$; par exemple, à la composition $1\,Na_2C_2O_4$, $1\,SbF_3$ dans H_2O on peut écrire :

$$4\,SbF_3+4\,Na_2C_2O_4+3\,H_2O \rightarrow Na_3H(C_2O_4)_2\,SbOF.2\,H_2O +Na_2SbF_5+NaHC_2O_4+Na_2C_2O_4\,(SbF_3)_2.$$

Le système oxalate de sodium-trifluorure d'antimoine-eau n'est pas un ternaire excepté dans la région 1.

Nous avons pu isoler un composé d'addition 1 : 2 entre l'oxyfluorure d'antimoine et le dihydrate du monohydrogéno-dioxalate de sodium. Ce complexe vient de faire l'objet d'une détermination structurale sur monocristal que nous publierons ultérieurement, le facteur R terminal est 0,036 pour les 2 942 plans non nuls utilisés dans les calculs. Dans cet oxyfluorure, la coordination de l'atome d'antimoine est de 7 (bipyramide à base pentagonale

$SbFO_5E$, E = paire électronique libre de Sb^{III} en utilisant la terminologie de R. J. Gillespie [3]) avec deux oxalates situés en bidentates, nous avons schématisé sur la figure 2 l'anion $[SbOF(C_2O_4)_2]^{=}$ ainsi obtenu.

(*) Remise le 7 mai 1979.

[1] P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT et R. FOURCADE, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 925.
[2] P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Ann. Chimie*, 3, 1978, p. 117.
[3] R. J. GILLESPIE, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.

Laboratoire des Acides minéraux,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réductibilité de la phase V_2MoO_8 et l'influence de la méthode de préparation.* Note (*) de **Jean-Guillaume Éon, Elisabeth Bordes** et **Pierre Courtine**, présentée par Paul Laffitte.

La réaction réversible $4\,V_2MoO_8 \rightleftarrows 4\,V_2MoO_{7,5} + O_2$ est mise en évidence et l'influence du mode de préparation des échantillons sur la cinétique est analysée.

The V_2MoO_8 phase is reduced at 580°C into $V_2MoO_{7,5}$ under inert gas atmosphere ($pO_2 = 3.10^{-6}$ atm); the reaction is reversible under $pO_2 = 1$ atm. The mode of preparation influences the kinetics of the reaction, as confirmed by the explosive reduction under the electron microscope beam of samples prepared by an original method.

Étant donné l'intérêt des oxydes doubles de vanadium et de molybdène en catalyse d'oxydation des hydrocarbures, de nombreuses études ont été réalisées en vue d'établir le diagramme de phases V_2O_5-MoO_3 ([1]-[3]).

Cependant, les différents auteurs ne s'accordent pas, notamment sur la nature des phases intermédiaires $V_9Mo_6O_{40}$ et $V_6Mo_4O_{25}$. De plus, comme le remarque Volkov [3], il s'agit en fait d'un pseudo-binaire car la pression partielle en oxygène joue un rôle prépondérant. C'est pourquoi, compte tenu de l'importance que nous accordons au couple : phase réduite-phase oxydée vis-à-vis de la sélectivité en catalyse, nous avons entrepris l'étude de la réductibilité de la phase V_2MoO_8 [4], d'abord sous azote, puis sous vide au microscope électronique, à partir de deux modes de préparation différents.

PRÉPARATION I. — Les oxydes purs (Merck) V_2O_5 et MoO_3 sont dissous en quantité équimolaire dans une solution d'acide chlorhydrique. Après évaporation à sec de la solution, le résidu est séché à l'étuve pendant 6 h puis calciné à 580°C sous oxygène durant 8 h.

PRÉPARATION II. — Le mélange de V_2O_5 et MoO_3 est placé dans un tube de quartz scellé sous vide (10^{-3} Torr) qui est chauffé à 600°C durant 1 h.

L'analyse par diffraction X des échantillons (chambre Seeman Bohlin, raie $CuK_{\alpha 1}$) indique que l'on obtient bien la phase V_2MoO_8 dans chacun des cas ([5], [6]).

DÉCOMPOSITION THERMIQUE. — La réduction de chacune des deux préparations a été effectuée dans un four sous atmosphère contrôlée ($pO_2 = 3.10^{-6}$ atm, mesurée par analyseur « Mécanalyse », pour un débit de 1 l/h d'azote « Air Liquide », qualité U). On constate que l'échantillon I a entièrement réagi au bout de 36 h suivant la réaction :

$$(1) \qquad 4\,V_2MoO_8 \rightarrow 4\,V_2MoO_{7,5} + O_2,$$

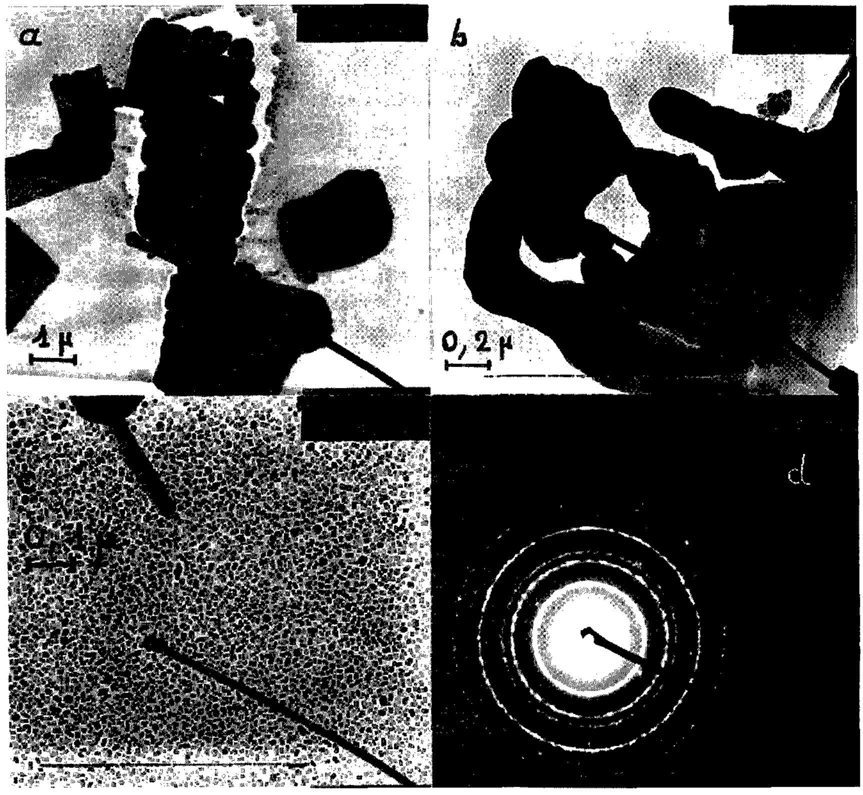
tandis que l'échantillon II n'est que peu réduit : le diagramme de poudre présente encore en majorité les raies de la phase V_2MoO_8 ([5], [6]).

La réaction (1) est entièrement réversible : la réoxydation de $V_2MoO_{7,5}$ sous $pO_2 = 1$ atm à 590°C (débit 1 l/h) est très rapide (15 mn), indiquant que la pression d'oxygène en équilibre est très inférieure à une atmosphère. Contrairement à ce qu'affirment de nombreux auteurs une sublimation de V_2MoO_8 ou MoO_3 est probable car les bilans gravimétriques sont faiblement mais systématiquement déficitaires, sous azote, comme sous oxygène.

En fait, cette réaction semble avoir été obtenue mais non explicitée par divers auteurs sous la forme :

$$(2) \qquad 4\,V_9Mo_6O_{40} \rightleftarrows 6\,V_6Mo_4O_{25} + 5\,O_2.$$

Il convient de noter que la formulation $V_9Mo_6O_{40}$ correspond à la limite d'homogénéité de la phase V_2MoO_8 puisque la fusion congruente est obtenue pour le rapport V/Mo = 2 [3]. D'autre part, les diagrammes de diffraction de $V_9Mo_6O_{40}$ et de $V_6Mo_4O_{25}$ avaient été indexés tous les deux dans le système orthorhombique par Munch et Pierron [1]. En réalité



(*a*) et (*b*) texture des échantillons I après éclatement; (*c*) microparticules obtenues après éclatement; (*d*) diagramme de diffraction de $V_2MoO_{7,5}$ correspondant à (*c*).

le premier contient les raies de V_2MoO_8 (5) et de $VOMoO_4$ [7] et le second est très proche de celui de la phase monoclinique $(V_{0,7}Mo_{0,3})_2O_5$ [8], limite de la solution solide de type V_2O_5. Par ailleurs, nous avons pu indexer les diagrammes de $V_6Mo_4O_{25}$ et $V_2MoO_{7,5}$ sur la base de paramètres voisins de ceux de $(V_{0,7}Mo_{0,3})_2O_5$ (tableau). Cette dernière phase monoclinique (C_2) présente donc un domaine d'homogénéité entre V/Mo = 1,5 et 2,33.

Microscopie électronique. — Au microscope électronique à balayage (Cameca) les cristaux des échantillons I et II se présentent sous forme de plaquettes de dimensions moyennes très différentes (I = 7 μ et II = 100 μ). En revanche, après broyage, la taille et la géométrie des monocristaux I et II observées au microscope électronique (Jeol 100 C) sont analogues. Cependant, les échantillons I sont instables sous le faisceau : nous avons observé à maintes reprises l'éclatement brutal du cristal en une multitude de cristaux minuscules

TABLEAU

Phase	V/Mo rapport atomique	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$(V_{0.7}Mo_{0.3})_2O_5$ [8]	2,33	11,809	3,652	4,174	90,56
$V_2MoO_{7.5}$ [6]	2	11,828	3,644	4,156	90,60
$V_6Mo_4O_{25}$ [1]	1,5	11,991	3,646	4,090	90,9

(voir *fig.*) dont les clichés de diffraction correspondent à la phase $V_2MoO_{7,5}$: il y a réduction par le faisceau, tandis que les échantillons II sont tout-à-fait stables.

INTERPRÉTATION. — V_2MoO_8 et $V_2MoO_{7,5}$ appartiennent à la même famille cristallochimique étudiée par Wadsley [9] et le passage de l'un à l'autre fait donc intervenir un mécanisme par plans de cisaillement [9]. Selon la théorie de Ubbelohde [10] reprise par Hyde et Bursill [11] pour expliquer l'hysteresis à la réduction de V_2O_5 et MoO_3 sous le faisceau électronique, la croissance de microdomaines de phase réduite dans une matrice oxydée de structure parente crée des contraintes élastiques au niveau des frontières cohérentes. Cette situation aboutit soit au maintien d'un état métastable empêchant la réduction de la phase, soit à une relaxation brutale du réseau amenant une réaction autocatalytique [11]. La cinétique de nucléation dépendant de l' « histoire » de l'échantillon (taille des particules, défauts, impuretés) [12], les faits observés sont compatibles avec ces théories : les échantillons II préparés en tube scellé sont nécessairement plus purs et mieux cristallisés et réagissent donc avec une cinétique beaucoup plus lente que les échantillons I (métastabilité). Dans ces derniers, la présence de défauts, voire d'impuretés (Cl) accélère la formation de microdomaines et entraîne l'explosion du cristal (relaxation autocatalytique). La différence de réactivité sous azote s'explique de la même manière, et ne peut être qu'accrue par la différence de taille des cristaux.

(*) Remise le 12 février 1979 et acceptée, après révision, le 14 mai 1979.

[1] R. H. MUNCH et E. D. PIERRON, *J. Catal.*, 3, 1964, p. 406.

[2] A. BIELAŃSKI, K. DYREK, J. POZNICEK et E. WENDA, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 19, 1971, p. 507.

[3] V. L. VOLKOV, G. Sh. TYNKACHEVA, A. A. FOTIEV et E. V. TKACHENKO, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 1972, p. 1468.

[4] A. MAGNELI et B. BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 585.

[5] H. A. EICK et L. KIHLBORG, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1658.

[6] M. FREUNDLICH et P. PAILLERET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 153.

[7] G. TRIDOT, J. TUDO, G. LEMAN-DELCOUR et M. NOLF, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3410.

[8] L. KIHLBORG, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 2495.

[9] A. D. WADSLEY et ANDERSSON dans *Perspectives in Structural Chemistry*, J. D. DUNITZ et J. A. IBERS, éd., John Wiley, New York, 1970.

[10] A. R. UBBELOHDE, *J. Chim. Phys.*, 62, n° 33, 1966.

[11] B. G. HYDE et L. A. BURSILL, *The Chemistry of Extented Defects in Non-Metallic Solids*, L. EYRING et M. O'KEEFFE, éd., North-Holland, 1970.

[12] J. BENARD, *Proc. 4th Int. Symp. of Reactivity of Solids*, De Boer *et al.*, Amsterdam, 1960.

Département de Génie chimique, U.T.C., B.P. n° 233, 60206 *Compiègne*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des propriétés de frottement de certains lubrifiants liquides en relation avec l'examen de leur structure par microscopie électronique (technique de cryo-fracture).* Note (*) de **Jean-Michel Martin, Tadeusz G. Mathia** et **Jean-Marie Georges,** transmise par Georges Champetier.

Une interface en frottement limite se présente comme un filtre pour le lubrifiant et son environnement. En présence de produits chimiques dont la taille des molécules est de l'ordre de l'épaisseur de l'interface, les propriétés de frottement en résultant dépendent plus directement des propriétés structurales du lubrifiant à l'échelle moléculaire, qui peuvent être étudiées avec la technique de cryo-fracture.

A friction interface in boundary lubrication may be considered schematically as a filter for lubricant and its surroundings. In the case of the interface dimensions on the order of large molecules, their structure seems to affect the frictional properties of lubricant. The lubricant structure is studied by freeze-fracture technique and electron microscopy.

INTRODUCTION. — L'emploi de certains esters complexes comme additifs anti-usure dans les lubrifiants est caractérisé par l'obtention d'une efficacité optimale pour des concentrations relativement élevées dans la base correspondante (5-10 %). En comparaison les additifs de type habituel sont utilisés à une concentration moyenne de 1 % en poids. Dans ces conditions, le mécanisme d'action de ces esters peut être partiellement attribué à des effets résultant de leur propre structure. L'application de la technique de cryo-fracture aux liquides lubrifiants a permis d'obtenir des répliques dont l'observation en microscopie électronique révèle l'existence de structures caractéristiques.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de recherches que nous effectuons depuis plusieurs années sur les mécanismes d'action anti-usure des huiles lubrifiantes en régime de lubrification limite ([1], [2]). Ainsi dans un premier stade nous avons étudié l'efficacité de certains additifs anti-usure utilisés de manière courante dans les formulations moteur (exemple dialkyl dithiophosphate de zinc) qui sont remarquables par leurs propriétés chimiques. Lors du frottement avec ces lubrifiants nous y avons reconnu les rôles joués par les phénomènes d'absorption, par les conditions mécaniques et géométriques de l'interface en contact, par la formation de substances colloïdales séparant les surfaces frottantes et enfin par les réactions tribochimiques pouvant s'ensuivre et aboutissant à l'établissement de films réactionnels interfaciaux particulièrement adhérents et protecteurs contre l'usure des matériaux.

Dans une seconde étape, nous abordons l'étude fondamentale d'une autre génération d'additifs anti-usure, essentiellement caractérisés par leurs propriétés structurales (diester, esters complexes). Pour ceci nous mettons en œuvre des tests de frottement réalisés sur un tribomètre expérimental [3], et nous utilisons la cryo-fracture [4] puis la microscopie électronique pour caractériser la structure du lubrifiant. Dans la présente Note, nous décrivons les premiers résultats obtenus avec l'aide de ces techniques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les lubrifiants que nous avons considérés dans cette étude sont des formulations simplifiées à l'emploi d'un seul additif dans une base de grande pureté (*n* dodécane). Les additifs étudiés sont des esters : soit des esters simples (esters d'éthyle obtenu à partir d'acides gras à chaînes aliphatiques linéaires), soit des esters complexes (esters de polyglycol $M \simeq 15\,000$).

La machine de frottement utilisée est décrite en détail par ailleurs [3]; elle met en contact une sphère et un plan, les matériaux respectifs sont le chrome et la fonte à graphite

lamellaire. Les conditions de la lubrification limite sont obtenus avec l'utilisation des paramètres mécaniques suivants : charge totale sur le contact 1 daN, pression apparente dans le contact 60 daN/mm², vitesse de glissement linéaire 1 mm/s — température de l'essai 80°C —. Dans ces conditions, et compte tenu de la viscosité dynamique de la base lubrifiante (< 10 cS), les effets de portance de type hydrodynamique et élasto-hydrodynamique sont négligeables, et l'interface en frottement fonctionne en régime de lubrification limite. La mesure de coefficient de frottement est effectuée pendant la durée complète de l'essai de frottement.

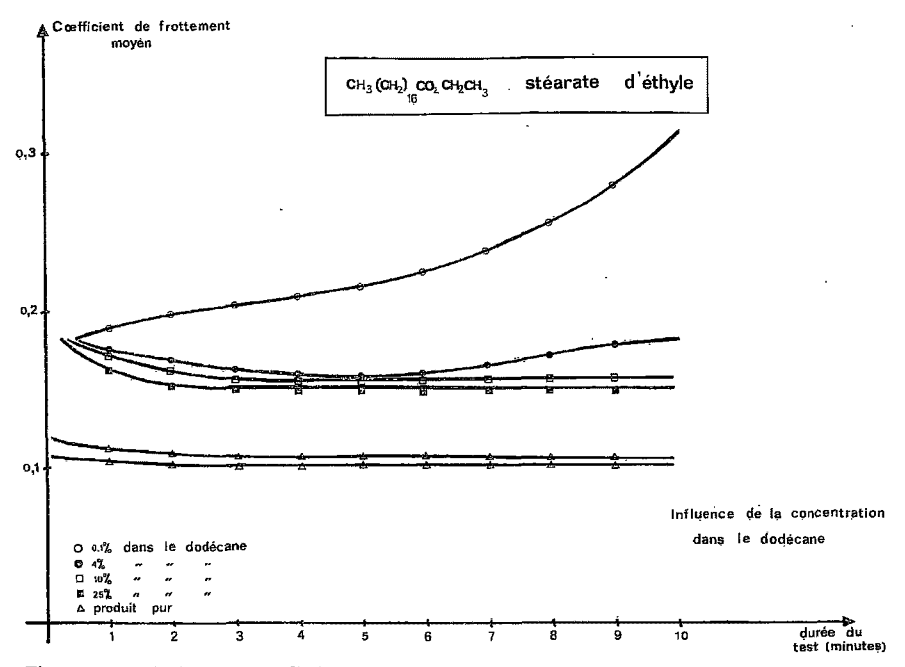


Fig. 1. — Essais de frottement limite en présence de stéarate d'éthyle à différentes concentrations dans le dodécane. Enregistrement du coefficient de frottement dynamique en fonction de la durée de l'essai.

L'étude de la structure des lubrifiants a été effectuée par cryo-fracture telle qu'elle est appliquée au matériel biologique. Les échantillons à fracturer sont congelés dans de l'azote partiellement solidifié (—205°C) puis fracturés sous ultra-vide à la température de —158°C, la pression est alors de 1.10^{-9} Torr; celle-ci remonte à environ 2.10^{-8} Torr durant l'évaporation du métal et à 5.10^{-8} Torr durant celle du carbonne. Les faibles pression partielles ont pour but de minimiser la contamination [7]. Les répliques obtenues sont ensuite lavées plusieurs fois à l'hexane et à l'eau bidistillée et observées avec un microscope électronique « Hitachi HU 12 ».

Résultats. — La figure 1 représente une série de résultats caractéristiques obtenus avec des solutions de stéarate d'éthyle dans le dodécane et à différentes concentrations massiques. L'amélioration des propriétés frottantes du dodécane (baisse du coefficient

de frottement) exige des concentrations en ester comprise entre 5-10 % alors que 0,1 % de dithiophosphate de zinc sont suffisants pour produire un effet identique [1]. D'autre part, pour un lubrifiant comprenant 25 % d'ester dans le dodécane, le coefficient de frottement est bien distinct de celui obtenu avec l'ester pur et il est légèrement supérieur. Ce dernier point nous paraît essentiel.

Ceci semble indiquer que les phénomènes mis en cause lors de l'action de l'additif ne sont pas du type tribochimique [1], car de très faibles concentrations (inférieures à 1 %) seraient suffisantes pour obtenir une nette amélioration. D'autre part des études d'adsorption menées en parallèle sur ces produits à l'I.F.P. [5] ont montré l'existence de phases superficielles à l'interface solide/liquide mettant en œuvre des associations moléculaires



Fig. 2

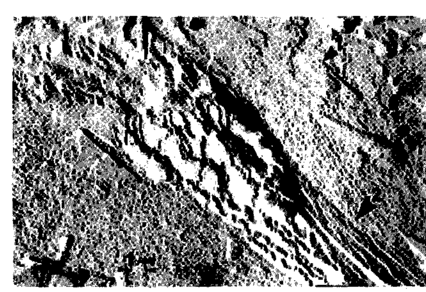


Fig. 3

Fig. 2. — Ester complexe pur. Aspect chevelu. La flèche (1) indique la direction d'ombrage. La flèche (2) montre une série des colonnes rompues durant la fracture (1 cm = 400 nm).

Fig. 3. — Solution 10 % ester pur dans dodécane. Aspect lamellaire. La flèche (1) indique la direction d'ombrage. La flèche (2) montre la superposition des strates successives (1 cm = 400 nm).

soluté/solvant. Nous pensons donc que l'origine des améliorations présentées sur la figure 1 pour certains lubrifiants, doit être recherchée en premier lieu dans les propriétés structurales du mélange obtenu à l'entrée du convergent constitué par une interface en glissement, et dans les modifications physiques et chimiques de ce même lubrifiant lors des sollicitations brutales qu'il subit lorsqu'il transite dans l'interface [2].

L'emploi des esters complexes est également préconisé à des concentrations de 5 % en poids. Leur comportement dans l'essai de frottement est très semblable à celui obtenu avec certains esters simples, en particulier la valeur du coefficient de frottement pour le produit pur est très distincte de celle obtenue avec le produit en solution dans le dodécane pour toute concentration inférieure à 50 % en poids. Ces esters possèdent en plus d'autres propriétés intéressantes, en particulier une bonne stabilité thermique. Une étude par microscopie électronique sur ces derniers produits a pu être réalisée.

A titre d'exemples les figures 2 et 3 représentent des clichés de microscopie électronique relatifs à l'étude d'un ester complexe utilisé dans certains lubrifiants [6]; le premier cliché (*fig.* 2) correspond à l'ester pur, le second (*fig.* 3) à une solution de l'ester dans le dodécane à 10 %. Dans les deux cas, l'examen des photographies révèle des unités structurales moléculaires spécifiques pour ces produits, l'ester pur présente une structure type chevelu avec un grand nombre de ramifications, le mélange ester/dodécane a une structure lamellaire.

ÉLÉMENTS D'INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS. — Nous pouvons dégager les trois points suivants :

1° une interface métallique en glissement relatif se présente comme la succession d'un convergent et d'une capillaire. En lubrification limite et dans nos conditions tribologiques, on peut estimer l'épaisseur d'une telle interface à 2000 Å au maximum, sur plusieurs dizaines de microns de long [2]. Dans ces conditions nous avons observé, lors des essais, des coefficients de frottement respectivement de 0,10 avec un ester pur, et de 0,15 avec une solution ester/dodécane (cas des esters complexes);

2° la technique de cyro-fracture nous a permis de mettre en évidence des unités structurales moléculaires différentes dans ces deux matériaux, structure chevelure ramifiée pour l'ester pur, structure lamellaire pour le mélange. Les dimensions caractéristiques de ces unités structurales sont de l'ordre de 2 000 Å (largeur de la strate ou diamètre des fibres);

3° des expériences pratiquées sur ces mêmes produits ont montré que le processus d'adsorption en milieu paraffinique à l'interface liquide/solide mettrait en œuvre des associations moléculaires interfaciales soluté/solvant.

Par voie de conséquence, nous pensons que les différents résultats obtenus dans les essais de frottement décrits précédemment sont représentatifs du comportement de ces lubrifiants à l'échelle moléculaire dans l'interface considérée. En particulier il n'est pas exclu de supposer que l'image instantanée d'un tel contact puisse être représentée par les unités structurales directement emprisonnées entre les surfaces en glissement. Le coefficient de frottement en résultant dépend donc de l'organisation de cette structure.

Actuellement une étude de tels systèmes est en cours dans notre laboratoire, et son premier objectif est de déterminer plus précisément comment les propriétés structurales de certains lubrifiants (au niveau moléculaire) peuvent être reliés à leur mécanisme d'action anti-usure en frottement limite.

MM. J. Denis (Institut Français du Pétrole) et J. P. Eudeline (Produits Chimiques Ugine Kuhlman) ont fourni aux auteurs les différents esters utilisés dans cette étude. M. J. Escaig a préparé les répliques.

(*) Remise le 23 avril 1979.

[1] J. M. MARTIN, *Thèse de Doctorat d'État ès-Sciences*, Lyon, 7827, 1978.

[2] T. G. MATHIA, *Thèse de Doctorat d'État ès-Sciences*, Lyon, 7849, 1978.

[3] J. M. GEORGES, J. M. MARTIN, T. MATHIA, Ph. KAPSA, G. MEILLE et H. MONTES, *Wear*-53, 1979, p. 9-34.

[4] E. L. BENEDETTI, *Freeze Etching Techniques and Applications*, Société française de Microscopie électronique, Paris, 1973.

[5] J. BELOT, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, n° C.N.R.S. AO-12-132, 1975.

[6] J. F. AYEL, J. DENIS, J. P. EUDELINE, J. M. GEORGES et J. M. MARTIN, *Lubrification of Industrial and Automotive Gears*, Esslingen, 1980 (à paraître).

[7] J. ESCAIG et G. NICOLAS, *Comptes rendus*, 283, série D, 1976, p. 1245.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon, 36, route de Dardilly, 69130 Écully.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acide benzène sulfonyl-2 éthanesulfinique, acide (thiophène sulfonyl-2)-2 éthanesulfinique, thiols, sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones apparentés.*

Note (*) de **André Etienne, Gérard Baills, Georges Lonchambon** et **Bernard Desmazières**, présentée par Henri Normant.

Les chlorures de benzènesulfonyl-2 et de (thiophène sulfonyl-2)-2 éthyl triméthylammonium et pyridinium permettent d'accéder aux benzènesulfonyl-2 et (thiophène sulfonyl-2)-2 éthane thiols ainsi qu'aux sulfures de bis (benzènesulfonyl-2 éthyle) et de bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyle]. Ces produits sont utilisés pour préparer, d'une part, les acides benzènesulfonyl-2 et (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfiniques et, d'autre part, les bis (benzènesulfonyl-2 éthyl) et bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl] sulfoxydes et sulfones.

Halides of 2-benzenesulfonyl and 2-(2-thiophenesulfonyl) ethyl trimethylammonium and pyridinium are used to prepare the 2-benzenesulfonyl and 2-(2-thiophenesulfonyl) ethanethiols, as well as the bis (2-benzenesulfonyl) and bis [2-(2-thiophenesulfonyl)] ethanethiols.

These compounds are used to obtain the 2-benzenesulfonyl and 2-(2-thiophenesulfonyl) ethanesulfinic acids, on the one hand, and the bis (2-benzenesulfonyl ethyl) and bis 2-(2-thiophenesulfonyl ethyl) sulfoxides and sulfones, on the other.

Ayant mis au point une méthode de préparation des acides benzoyl-2 et (thénoyl-2)-2 éthanesulfiniques, ainsi que des thiols, sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones apparentés [1], nous avons préparé les acides benzènesulfonyl-2 et (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfiniques, ainsi que les bis (benzènesulfonyl-2 éthyl) et bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl] sulfones puis les thiols, sulfures, disulfures et sulfoxydes correspondants, composés non décrits, à notre connaissance, et dont la structure est voisine de celle de composés doués de propriétés germicides [2].

Les matières premières utilisées sont les chloro-2 éthyl phényl ou thiényl-2 sulfones, **3** *a*, **3** *b*. Une préparation déjà connue [3] de ces composés a été utilisée: le benzène thiol ou le thiophène-2 thiol sont traités par le bromo-2 chloro-éthane en milieu alcalin aqueux, puis les sulfures de chloro-2 éthyle et de phényle **2** *a* ou de thiényle **2** *b*, obtenus, sont oxydés en les sulfones **3** *a*, **3** *b* par le peroxyde d'hydrogène à 5 % dans l'acide acétique. Une variante de cette méthode [3] consiste en la réaction des benzène et thiophène-2 thiols avec le chloro-2 éthanol en milieu alcalin aqueux, ce qui donne les sulfures d'hydroxy-2 éthyle et de phényle ou de thiényle-2, **1** *a*, **1** *b*, qui sont transformés en les sulfures **2** *a*, **2** *b* par le chlorure de thionyle.

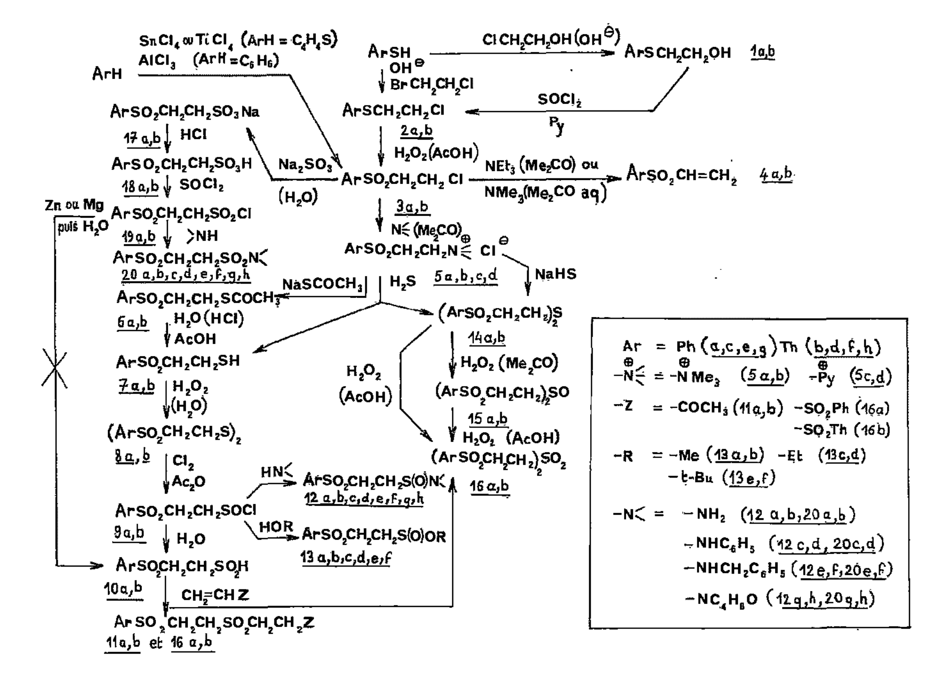
Une autre préparation plus simple des sulfones **3** *a*, **3** *b* a été mise au point au Laboratoire : la réaction de Friedel et Crafts du chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle avec le benzène, en excès, en présence de chlorure d'aluminium, donne **3** *a* avec un bon rendement ; le dérivé thiophénique **3** *b*, en revanche, n'est obtenu qu'avec un rendement médiocre, en présence de tétrachlorure de titane ou d'étain, dans le benzène.

Les sulfones **3** *a*, **3** *b* réagissent avec la triméthylamine ou la pyridine, en solution dans l'acétone, pour donner les chlorures de benzènesulfonyl-2 et de (thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl triméthylammonium **5** *a*, **5** *b* ou pyridinium **5** *c*, **5** *d*.

Dans l'acétone, les sulfones **3** *a*, **3** *b* sont déchlorhydratées par la triéthylamine pour donner les phényl et thiényl-2 vinylsulfones **4** *a*, **4** *b*; les mêmes produits sont obtenus en utilisant la triméthylamine dans l'acétone aqueuse, la dimérisation observée dans le cas des chloro-2 éthyl phényl ou thiényl-2 cétones [1] n'ayant pas lieu.

Les thiols **7** *a*, **7** *b* et les sulfures **14** *a*, **14** *b*, dérivés de **3** *a*, **3** *b*, ne sont pas obtenus par réaction de ces derniers avec le sulfure d'hydrogène et les hydrogénosulfates alcalins; en revanche, ils sont facilement préparés à partir des ammoniums quaternaires **5** *a* à **5** *d*. Ainsi,

le sulfure d'hydrogène, en excès dans l'eau, conduit, avec ceux-ci, à un mélange des composés **7** *a*, **14** *a*, et **7** *b*, **14** *b*, tandis que l'hydrogénosulfure de sodium fournit uniquement les sulfures **14** *a*, **14** *b*. Les thiols **7** *a*, **7** *b* sont préparés sélectivement par hydrolyse chlorhydrique des thioacétates **6** *a*, **6** *b*, lesquels sont obtenus en faisant réagir le thioacétate de sodium avec les ammoniums quaternaires **5** *a* à **5** *d* en milieu alcalin aqueux. Les thiols **7** *a*, **7** *b* et les sulfures **14** *a*, **14** *b* ont les propriétés générales des autres produits de même espèce.



Ainsi, les sulfures **14** *a*, **14** *b* sont oxydés en les sulfoxydes **15** *a*, **15** *b* par le peroxyde d'hydrogène à 5 % dans l'acétone. Les sulfones **16** *a*, **16** *b* sont préparées par réaction avec le peroxyde d'hydrogène à 5 %, en milieu acétique, des sulfures **14** *a*, **14** *b* ou des sulfoxydes **15** *a*, **15** *b*.

Les thiols **7** *a*, **7** *b* sont oxydés en les disulfures **8** *a*, **8** *b* par le peroxyde d'hydrogène à 15 % dans l'eau.

Les disulfures **8** *a*, **8** *b* permettent d'accéder aisément aux chlorures de benzènesulfonyl-2 et de (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfinyle, **9** *a*, **9** *b*, par action du chlore en présence d'anhydride acétique. Les chlorures de sulfinyle **9** *a*, **9** *b* sont hydrolysés en les acides benzène-sulfonyl-2 et (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfiniques **10** *a*, **10** *b*; de plus, ils subissent l'ammonolyse et l'aminolyse (aniline, benzylamine, morpholine) pour donner les sulfinamides **12** *a* à **12** *h* et l'alcoolyse (méthanol, éthanol et tertiobutanol) pour donner les esters sulfiniques **13** *a* à **13** *f*.

Les acides sulfiniques **10** *a*, **10** *b* réagissent sur la méthylvinylcétone, dans le mélange eau-acétone, pour donner les sulfones **11** *a*, **11** *b* et, respectivement, avec les phényl et thiényl-2 vinylsulfones, les sulfones symétriques **16** *a*, **16** *b*.

Certains acides sulfiniques ayant pu être obtenus par réduction des chlorures de sulfonyle par le zinc, le magnésium, ou l'hydrogénosulfite de sodium, nous avons envisagé cette réaction à partir des chlorures de benzènesulfonyl-2 et de (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfonyle, **19** *a*, **19** *b*.

Les étapes de cette préparation sont les suivantes : en milieu aqueux les chloro-éthyl arylsulfones **3** *a*, **3** *b* donnent, avec le sulfite de sodium, les benzènesulfonyl-2 et (thiophène-sulfonyl-2)-2 éthanesulfonates de sodium, **17** *a*, **17** *b*; en milieu éthéré, ces sulfonates sont transformés en les acides sulfoniques **18** *a*, **18** *b* par HCl gazeux, puis en les chlorures de sulfonyle correspondants **19** *a*, **19** *b* par réaction avec le chlorure de thionyle en excès. Les chlorures de sulfonyle **19** *a*, **19** *b*, assez peu stables, peuvent être caractérisés par les amides obtenus par ammonolyse, **20** *a*, **20** *b* et par aminolyse (aniline, benzylamine et morpholine) **20** *c* à **20** *h*; cependant, ils ne donnent pas les acides sulfiniques correspondants par réduction avec l'hydrogénosulfite de sodium ou les métaux (zinc ou magnésium).

Ces différentes synthèses constituent une première généralisation des méthodes précédemment décrites [1] pour accéder aux thiols, sulfures, disulfures, sulfoxydes, sulfones et dérivés sulfiniques et sulfoniques substitués en position 2 par des groupes attracteurs.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — Les spectres de RMN et les analyses élémentaires sont conformes aux structures indiquées. Les produits, sauf mention spéciale, sont obtenus avec des rendements variant de 60 à 95 %.

Sulfures d'hydroxy-2 éthyle et de phényle, $C_8H_{10}OS$, **1** *a*, $É_2$ 120° Litt. [3] $É_{12}$ 117°, et *d'hydroxy-2 éthyle et de thiényle-2*, $C_6H_8OS_2$, **1** *b*, $É_{2,5}$ 142-144°, Litt. [3] $É_{1,5}$ 134-135°.

Sulfures de chloro-2 éthyle et de phényle, C_8H_9SCl, **2** *a*, $É_2$ 120°, Litt. [3] $É_{12}$ 117° et *de chloro-2 éthyle et de thiényle-2*, $C_6H_7S_2Cl$, **2** *b*, $É_{2,5}$ 118-122°, Litt. [3] $É_8$ 123°.

Chloro-2 éthylphénylsulfone, $C_8H_9O_2SCl$, **3** *a*, $F_{inst} < 50°$, Litt. [3] F 52°, et *chloro-2 éthyle thénoyl-2 sulfone*, $C_6H_7ClO_2S_2$, **3** *b*, $F_{inst} < 50°$.

Phénylvinylsulfone, $C_8H_8O_2S$, **4** *a*, F_{inst} 66°, Litt. [4] F 66° et *thiényl-2 vinylsulfone*, $C_6H_6O_2S_2$, **4** *b*, $F_{inst} < 50°$.

Chlorures de benzènesulfonyl-2 éthyl triméthylammonium, $C_{11}H_{18}NO_2SCl$, **5** *a*, $F_{déc}$ 204°, et *de (thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl triméthylammonium*, $C_9H_{16}NO_2S_2Cl$, **5** *b*, $F_{déc}$ 228°.

Chlorures de benzènesulfonyl-2 éthylpyridinium, $C_{13}H_{14}NO_2SCl$, **5** *c*, F_{inst} 96°, et *de (thiophènesulfonyl-2)-2 éthylpyridinium*, $C_{11}H_{12}NO_2S_2Cl$, **5** *d*, F_{inst} 178°.

Thioacétates de benzènesulfonyl-2 éthyle, $C_{10}H_{12}O_3S_2$, **6** *a*, $É_2$ 213°, et *de (thiophène-sulfonyl-2)-2 éthyle*, $C_8H_{10}O_3S_3$, **6** *b*, $É_{2,5}$ 220°.

Benzènesulfonyl-2 éthanethiol, $C_8H_{10}O_2S_2$, **7** *a*, $É_2$ 190-194° et *(thiophènesulfonyl-2)-2 éthanethiol*, $C_6H_8O_2S_3$, **7** *b*, $É_2$ 205°.

Disulfures de bis (benzènesulfonyl-2 éthyle), $C_{16}H_{18}O_4S_4$, **8** *a*, F_{inst} 88°, et *de bis [(thiophène-sulfonyl-2)-2 éthyle]*, $C_{12}H_{14}O_4S_6$, **8** *b*, F_{inst} 64°.

Acide benzènesulfonyl-2 éthanesulfinique, $C_8H_{10}O_4S_2$, **10** *a*, F_{inst} 128°, instable. *Chlorure*, $C_8H_9O_3S_2Cl$, **9** *a*, F_{inst} 72°, instable. *Amides : de* NH_3, $C_8H_{11}NO_3S_2$, **12** *a*, F_{inst} 86°; *de l'aniline*, $C_{14}H_{15}NO_3S_2$, **12** *c*, F_{inst} 113°; *de la benzylamine*, $C_{15}H_{17}NO_3S_2$, **12** *e*, F_{inst} 142°; *de la morpholine*, $C_{12}H_{17}NO_4S_2$, **12** *g*, F_{inst} 112°. *Esters : méthylique*, $C_9H_{12}O_4S_2$, **13** *a*; *éthylique*, $C_{10}H_{14}O_4S_2$, **13** *c*; *t-butylique*, $C_{12}H_{18}O_4S_2$, **13** *e*; huiles non distillables.

Acide (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfinique, $C_6H_8O_4S_3$, **10** *b*, F_{inst} 124°, instable. *Chlorure*, $C_6H_7O_3S_3Cl$, **9** *b*, huile, instable. *Amides : de* NH_3, $C_6H_9NO_3S_3$, **12** *b*, F_{inst} 132°; *de l'aniline*, $C_{12}H_{13}NO_3S_3$, **12** *d*, F_{inst} 110°; *de la benzylamine*, $C_{13}H_{15}NO_3S_3$, **12** *f*, F_{inst} 130°; *de la morpholine*, $C_{10}H_{15}NO_4S_3$, **12** *h*, F_{inst} 106°. *Esters : méthylique*, $C_7H_{10}O_4S_3$, **13** *b*; *éthylique*, $C_8H_{12}O_4S_3$, **13** *d*; *t-butylique*, $C_{10}H_{16}O_4S_3$, **13** *f*; huiles non distillables.

Acétyl-2 éthyl benzènesulfonyl-2 éthylsulfone, $C_{12}H_{16}O_5S_2$, **11** *a*, F_{inst} 166°, et *acétyl-2 éthyl (thiophènesulfonyl-2)-2 éthylsulfone*, $C_{10}H_{14}O_5S_3$, **11** *b*, F_{inst} 158°.

Sulfures de bis (benzènesulfonyl-2 éthyle), $C_{16}H_{18}O_4S_3$, **14** *a*, F_{inst} 112°. et *de bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyle]*, $C_{12}H_{14}O_4S_5$, **14** *b*, F_{inst} 120°.

Bis (benzènesulfonyl-2 éthyl) sulfoxyde, $C_{16}H_{18}O_5S_3$, **15** *a*, F_{inst} 182°, et *bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl] sulfoxyde*, $C_{12}H_{14}O_5S_5$, **15** *b*, F_{inst} 116°.

Bis (benzènesulfonyl-2 éthyl) sulfone, $C_{16}H_{18}O_6S_3$, **16** *a*, F_{inst} 210°, et *bis [(thiophènesulfonyl-2)-2 éthyl] sulfone*, $C_{12}H_{14}O_6S_5$, **16** *b*, F_{inst} 169°.

Acide benzènesulfonyl-2 éthanesulfonique, $C_8H_{10}O_5S_2$, **18** *a*, F_{inst} 99°; *sel de sodium*, $C_8H_9O_5S_2Na$, **17** *a*, $F_{déc} > 260°$; *chlorure*, $C_8H_9O_4S_2Cl$, **19** *a*, F_{inst} 78°, peu stable; *amides* : *de* NH_3, $C_8H_{11}NO_4S_2$, **20** *a*, F_{inst} 121°; *de l'aniline*, $C_{14}H_{15}NO_4S_2$, **20** *c*, F_{inst} 194°; *de la benzylamine*, $C_{15}H_{17}NO_4S_2$, **20** *e*, F_{inst} 172°; *de la morpholine*, $C_{12}H_{17}NO_5S_2$, **20** *g*, F_{inst} 150°.

Acide (thiophènesulfonyl-2)-2 éthanesulfonique, $C_6H_8O_5S_3$, **18** *b*, F_{inst} 50 puis 96°; sel de sodium, $C_6H_7O_5S_3Na$, **17** *b*, $F_{déc} > 260°$; *chlorure*, $C_6H_7O_4S_3Cl$, **19** *b*, huile, peu stable; *amides* : *de* NH_3, $C_6H_9NO_4S_3$, **20** *b*, F_{inst} 144°, *de l'aniline*, $C_{12}H_{13}NO_4S_3$, **20** *d*, F_{inst} 159°, *de la benzylamine*, $C_{13}H_{15}NO_4S_3$, **20** *f*, F_{inst} 198°, *de la morpholine*, $C_{10}H_{15}NO_5S_3$, **20** *h*, F_{inst} 172°.

(*) Remise le 21 mai 1979.

[1] A. Etienne, J. C. Boré, G. Baills, G. Lonchambon et B. Desmazières, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 49.

[2] P. Messinger et H. Greve, *Synthesis*, 1977, p. 259.

[3] W. M. H. Houff et R. D. Schuetz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2072 et 2074.

[4] C. C. Price et H. Morita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4747.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,* 75141 *Paris Cedex 03.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-(sec) butanamine. Mise en évidence de cinq hydrates nouveaux.* Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel**, présentée par Paul Laffitte.

Le diagramme de phases du système eau-(sec) butanamine (sB) établi dans son ensemble, révèle l'existence de cinq hydrates : trois se décomposent péritectiquement sB.21 aq (−7°C) sB.6,5 aq (−27,5) sB.4 aq (−36), les mono et hémihydrates sont à fusion congruente sB.1 aq (−72), sB.0,5 aq (−77,5). Dix réactions invariantes complètent le solidus.

Liquid-solid equilibria of the binary system water-(sec) butanamine (sB) are studied for the first time. Phase-diagram shows five hydrates: three undergo peritectic decomposition: sB.21 aq (P_1, − 7°C); sB.6.5 aq (P_2, − 27.5); sB.4 aq (P_3, − 3.6). The two others melt congruently: sB.1 aq at − 72°C; sB.0.5 aq at − 77.7°C; sB.6.5 aq is dimorphous (T − 39.5) and has metastable melting point at − 32. Ten invariant reactions are reported: three peritexia P_1, P_2, P_3, three stable eutexia (E_1 − 75), (E_2 − 78.5), (E_3 − 105), two metastable (E_4 − 79) and (E_5 − 94). One eutectoidic reaction and allotropic transformation take place at − 40°C. sB.21 aq may be clathrate hydrate.

Cherchant à identifier de nouveaux clathrates, nous poursuivons l'étude des systèmes que l'eau forme avec des molécules organiques de faibles diamètres. Après les hétérocycles oxygénés [1] et azotés [2], les dérivés carbonylés [3] et halogénés, les premiers termes des amines [4] ont révélé des hydrates inconnus. Nous décrivons ici le diagramme de phases du système eau-(sec) butanamine (sB) : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, qui n'a pas été examiné depuis que Pickering [5] avait partiellement tracé le liquidus et noté la présence d'hydrates sans pouvoir les formuler.

Nous utilisons un produit « Fluka purum », conservé sur tamis moléculaires et pastilles de potasse à l'abri de l'humidité et du gaz carbonique, pour préparer les nombreux mélanges dont les points figuratifs sont indiqués sur la figure. Le diagramme de phases obtenu y est reproduit, les compositions pondérales étant en abscisses et les températures Celsius en ordonnées. L'analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges totalement cristallisés [6] signale les invariants stables ou métastables, dont l'exploitation calorimétrique (graphique de Tammann) fixe la composition des phases qui y participent.

Cinq hydrates nouveaux à 21; 6,5; 4; 1 et 0,5 molécules d'eau ont ainsi été mis en évidence. Le dimorphisme de certains, la tendance à persister hors de leur domaine de stabilité pour d'autres, compliquent ce diagramme dont nous expliquerons d'abord les invariants.

INVARIANTS. — *La péritexie P_1 à −7°C.* — Les thermogrammes des mélanges contenant moins de 22 p.cent d'amine montrent tous un palier à −7°C. La mesure de sa longueur portée en fonction de la composition donne le triangle de Tammann visible à cette température

à −7°C :

$$\text{Hydrate I (15,6 p.cent)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Glace} + \text{Liq } P_1 \text{ (22,0)}.$$

La péritexie P_2 à −27,5°C. — Un palier apparaît sur les enregistrements fournis par toutes les solutions contenant de 16 à 57 p.cent de butanamine. Le phénomène moins énergétique que le précédent permet néanmoins de tracer le Tammann en prenant l'horizontale −27,5 comme origine. On en déduit qu'il s'agit de la décomposition péritectique d'un second hydrate

à −27,5°C :

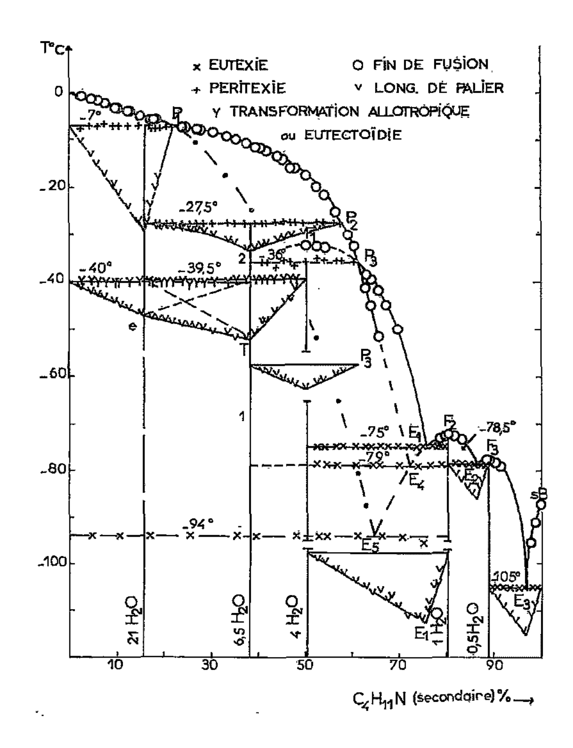
$$\text{Hydrate II (38,2)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate I (15,6)} + \text{Liq } P_2 \text{ (57,5)}.$$

La péritexie P_3 à $-36{,}0°C$. — Dans l'intervalle de composition 39-62, les courbes montrent pour certains mélanges un palier d'invariance à $-36°C$ dès le premier chauffage; pour d'autres ce phénomène est remplacé par un accident de fusion quelques degrés plus haut, dans ce cas une trempe suivie d'un nouvel échauffement fait apparaître le palier stable -36 et disparaître l'autre. Le triangle de Tammann P_3 obtenu, déplacé vers le bas de la figure, prouve qu'un troisième hydrate se décompose

à $-36{,}0°C$:

$$\text{Hydrate III } (50{,}2) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate II } (38{,}2) + \text{Liq } P_3 (61{,}5).$$

Il se maintient parfois métastable et fond alors à $-32{,}5°C$.



L'eutectoïdie e ($-40°C$) et la transformation T ($-39{,}5°C$). — Les formules de ces trois hydrates sont confirmées par l'interprétation d'un palier double repéré à $-39{,}5$ et $-40°C$ sur les courbes fournies par tous les mélanges titrant moins de 50 p.cent de base. Il s'agit de deux invariants entre phases solides. Nous mesurons dans ce cas le palier total et obtenons un graphique quadrangulaire, somme des effets thermiques. Le quadrilatère construit à cette température fixe, par ses sommets, la composition des phases participant trois à trois aux équilibres. Il y a d'abord formation de l'hydrate I au cours de l'eutectoïdie *e* :

à $-40{,}0°C$:

$$\text{Glace} + \text{Hydrate II } (38{,}2) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate I } (15{,}6),$$

puis transformation allotropique de l'hydrate II :

à −39,5°C :

$$\text{Hydrate } II_1 (38,2) \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Hydrate } II_2 + \begin{cases} \text{Hydrate I (15,6)} \\ \text{ou} \\ \text{Hydrate III (50,2).} \end{cases}$$

Grâce aux résultats concordants de ces invariants l'hydrate I (15,6) est formulé $sB.21\,H_2O$, l'hydrate II (38,2) $sB.6,5\,H_2O$ et l'hydrate III (50,2) $sB.4\,H_2O$.

Au-delà de 50 p.cent les solutions vitrifient par trempe dans l'azote liquide, leur cristallisation laborieuse nécessite alors des recuits de 2 à 3 jours.

L'eutexie E_1 à −75°C. — La première analyse thermique des mélanges tenant de 50 à 75 p.cent d'amine révèle un accident à −79°C; après trempe et nouveau chauffage, le palier observé se situe à −75°C. Le triangle de Tammann correspondant déplacé vers le bas de la figure en E_1 montre qu'il s'agit d'une eutexie

à −75°C :

$$\text{Hydrate III (50,2) + Hydrate IV (80,2)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_1 (75,6).$$

L'eutexie E_2 à −78,5°C. — Dans l'intervalle 80-89 p.cent, après cristallisation, l'analyse thermique des mélanges fait apparaître un seul palier à −78,5 dont le Tammann visible à cette température conduit à la réaction

à −78,5°C :

$$\text{Hydrate IV (80,2) + Hydrate V (89,1)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_2 (86,8).$$

L'eutexie E_3 à −105°C. — Au-delà de 90 p.cent, on remarque sur les courbes un palier à −105°C. Ici encore le triangle porté à cette température fixe la composition des phases en équilibre invariant

à −105°C :

$$\text{Hydrate V (89,1)} + sB_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_3 (96,8).$$

De ces trois eutexies on déduit les formules des hydrates IV (80,2) $sB.H_2O$; V (89,1) $sB.0,5\,H_2O$ et on confirme celle de l'hydrate III (50,2) $sB.4\,H_2O$.

Remarque. — Le point de fusion de la (sec) butanamine est indiqué à −104°C dans les tables de constantes [7], or nous l'avons trouvé à −87°C; il faut en conclure que l'amine citée en référence contenait 1 à 2 p.cent d'eau et que c'est la température de l'eutexie E_3 qui a été notée.

Le liquidus tracé en joignant les fins de fusion relevées sur les thermogrammes est formé de sept parties.

La branche de glace OP_1 pouvant se prolonger jusqu'en E_5.

La branche de sB.21 aq. le long de P_1P_2 l'hydrate cristallise de ses solutions saturées entre −7 et −27,5°C.

La branche de l'hémitridécahydrate $P_2P_3E_4$ voit la variété 2 de $sB.6,5\,H_2O$ en équilibre avec les solutions saturées, stable le long de P_2P_3 et métastable au-dessous de −36°C en P_3E_4.

Le tétrahydrate solide présente la particularité d'être en équilibre stable avec ses solutions suivant P_3E_1 et de se maintenir jusqu'à sa fusion métastable en P_3F_1 (−32).

Le dôme du monohydrate $E_1F_2E_2$ confirme par son maximum la composition, $sB.H_2O$ et donne le point de fusion : −72°C. Il peut se prolonger en $E_1E_4E_5$. On explique alors les deux paliers métastables enregistrés à −79 et −94°C.

à −79°C :

$$sB.4H_2O + sB.H_2O \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_4 (\simeq 72),$$

à −94°C

$$\text{Glace} + sB.H_2O \xrightarrow{\text{échauf.}} \text{Liq } E_5 (\simeq 64,5).$$

Le dôme de l'hémihydrate $E_2 F_3 E_3$ précise la formule $sB.0,5\,H_2O$ et sa température de fusion −77,5.

Enfin la branche de l'amine anhydre $sB.E_3$ montre que les cristaux de la base se forment entre −87 et −105°C à partir des solutions contenant plus de 98 p.cent. Nous essayerons d'élucider la structure de la phase la plus riche en eau qui peut être un clathrate.

Le tableau rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme.

Nature de l'invariant	T (°C)	sB (p.cent)	Réaction invariante au refroidissement
Péritexie P_1	−7,0	Liq P_1 (22,0)	Glace + Liq P_1 → sB.21 aq
Péritexie P_2	−27,5	Liq P_2 (57,5)	sB.21 aq + Liq P_2 → sB.6,5 aq
Péritexie P_3	−36	Liq P_3 (61,5)	sB.6,5 aq + Liq P_3 → sB.4 aq
Transformation allotropique T	−39,5		sB.6,5 $aq_{(2)}$ → sB.6,5 $aq_{(1)}$
Eutectoïdie *e*	−40		sB.21 aq → glace + sB.6,5 aq
Eutexie E_1	−75	Liq E_1 (75,6)	Liq E_1 → sB.4 aq + sB.1 aq
Eutexie E_2	−78,5	Liq E_2 (86,8)	Liq E_2 → sB.1 aq + sB.0,5 aq
Eutexie E_3	−105	Liq E_3 (96,8)	Liq E_3 → sB.0,5 aq + $sB_{(s)}$
Eutexie métastable E_4	−79	Liq E_4 (72,2)	Liq E_4 → sB.6,5 aq + sB.1 aq
Eutexie métastable E_5	−94	Liq E_5 (64,5)	Liq E_5 → Glace + sB.1 aq

(*) Remise le 2 mai 1979, acceptée le 28 mai 1979.

[1] L. Carbonnel et J. C. Rosso, *J. solid State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
[2] L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
[3] J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1978, p. 381.
[4] J. C. Rosso, R. Favier et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 145.
[5] S. U. Pickering, *Trans. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
[6] A. P. Rollet et R. Bouaziz, Masson, Paris, 1973.
[7] *Handbook of Chemistry and Physics*, C.R.C. Press, 54ᵉ éd., 1973-1974.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, Faculté des Sciences de Luminy, case 901, 70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE QUANTIQUE. — *Modification de la polarisabilité dipolaire électrique de l'hélium en fonction de l'environnement par méthode variationnelle.* Note (*) de **Edmond Weislinger** et **Jean-Pierre Caire**, transmise par Jean Barriol.

La détermination de la polarisabilité électronique α de He par méthode variationnelle est obtenue pour un atome confiné dans une sphère de rayon r_0 variable, à l'aide du produit de la fonction d'onde (f. o.) de l'état fondamental par une fonction de Fermi. Un polynôme de degré impair en fonction des coordonnées électroniques rend compte de la polarisabilité de l'atome en tant que facteur multiplicatif de la f. o. de l'état perturbé par le champ électrique. Pour $r_0 > 5$ u. a., α ne varie pas, mais pour $r_0 < 4$ u. a. la décroissance de α est rapide.

A semi-empirical method of the electric dipole polarizability calculation is applied to the He atom considered as confined to a sphere of variable radius r_0. The confinement is represented by the product of the ground state wave function and the step function (called Fermi function). The polarizability is obtained by means of the product of the ground state wave function and an odd term polynomial of the electronic coordinates. The results show a stability in electronic cloud deformation above 5 a. u., and a rapid decrease in polarizability for r_0 less than 4 a. u.

Un atome d'hélium, caractérisé par un hamiltonien H_0 à l'état libre, a une énergie E_0 dans son état fondamental décrit par la fonction d'onde Φ_0. En présence d'un champ électrique **f** que nous supposerons dirigé suivant l'axe Ox, l'atome est caractérisé par un hamiltonien $H \equiv H_0 - ef X$, X étant la somme $x_1 + x_2$ des abscisses des électrons, l'état de l'atome étant décrit par une fonction d'onde Φ et l'énergie E s'écrivant sous la forme (1) :

$$(1) \qquad E = E_0 - \frac{1}{2}\alpha_0 f^2 \qquad \text{avec} \quad E_0 = \langle \Phi_0 H_0 \Phi_0 \rangle, \quad E = \langle \Phi H \Phi \rangle,$$

α_0 est par définition la polarisabilité dipolaire de l'atome libre.

En phase condensée l'atome He ne peut plus être considéré comme libre puisqu'il subit l'influence de son entourage et nous faisons l'hypothèse qu'il est confiné dans une cavité de rayon $r_0 = u_0 a_0$ (u_0 en unités atomiques) en admettant une symétrie sphérique. Un confinement de plus en plus important se traduit alors par un rayon r_0 allant en diminuant.

La fonction d'onde ψ_0 de l'atome confiné sera prise de la forme $F \Phi_0$ [1] où $F(r_0, \lambda)$ est la fonction de Fermi (2) :

$$(2) \qquad F = \frac{1}{1 + \exp[(r - r_0)/\lambda]} = \frac{1}{1 + \exp[(u - u_0)/t]},$$

avec $\lambda = t\, a_0$ et $r = u\, a_0$.

Le paramètre λ peut s'interpréter comme une acuité de coupure effectuée sur la fonction d'onde Φ_0 pour un rayon r_0 donné.

En présence du champ électrique **f**, l'atome confiné dans une sphère de rayon r_0 est dans un état défini par une fonction d'onde (3) :

$$(3) \qquad \psi = \{ A_0 + A_1 (x_1 + x_2) + A_3 (x_1^3 + x_2^3) + A_5 (x_1^5 + x_2^5) \} F \Phi_0,$$

dont on détermine les coefficients par méthode variationnelle [1].

Il reste enfin à préciser le choix de Φ_0 qui, pour l'atome d'hélium, est une fonction biélectronique antisymétrisée à partir de la fonction monoélectronique 1 s.

Quant à la fonction monoélectronique 1 s, elle est donnée par Clementi [2] sous forme d'une combinaison de cinq STO (Slater type orbitals) de la forme $C_i \exp - \zeta_i r$ dont les

qualités peuvent être jugées suffisantes eu égard aux précisions demandées par le présent calcul semi-empirique et que nous explicitons dans le tableau I :

TABLEAU I

Exposants ζ_i et poids C_i de la f. o. 1 s sous forme de STO

$\zeta_i =$	1,4300	2,4415	4,0996	6,4843	0,7978
$C_i =$	0,78503	0,20284	0,03693	−0,00293	0,00325

En introduisant les notations suivantes :

(4) $$E' = E'_0 - \frac{1}{2}\alpha f^2 \quad \text{avec} \quad E'_0 = \langle \psi_0 H_0 \psi_0 \rangle, \quad E' = \langle \psi H \psi \rangle,$$

(5) $$\overline{x_i} = \int \psi_0 x_i \psi_0 \, d\tau,$$

la méthode variationnelle conduit aux valeurs de polarisabilités α [3] par résolution de l'équation suivante, le déterminant étant symétrique :

(6) $$\begin{vmatrix} -\frac{\alpha}{4} & \sum_{i,r}^{2} \overline{x_i x_r}, & \sum_{i,r}^{2} \overline{x_i x_r^3}, & \sum_{i,r}^{2} \overline{x_i x_r^5} \\ . & -2, & -3\sum_{r}^{2} \overline{2 x_r^2}, & -5\sum_{r}^{2} \overline{x_r^4} \\ . & ., & -9\sum_{r}^{2} \overline{x_r^4}, & -15\sum_{r}^{2} \overline{x_r^6} \\ . & ., & ., & -25\sum_{r}^{2} \overline{x_r^8} \end{vmatrix} = 0$$

En comparaison avec des calculs analogues sur les ions Li^+ [1] ou Ti^{4+} [3] les résultats des variations de la polarisabilité en A^3 de l'atome d'hélium en fonction de $r_0 = u_0 a_0$ sont donnés dans le tableau II pour une valeur de t constante égale à 0,2 puisque t varie de 0,12 à 0,17 dans le cas de Li^+ et de 0,1 à 0,4 dans le cas de Ti^{4+} pour des valeurs de u_0 donnant lieu à des variations appréciables de polarisabilités.

TABLEAU II

Variation de la polarisabilité en fonction du confinement

u_0 . . .	9	7	6	5	4	3	2
α. . . .	0,2073	0,2073	0,2071	0,2060	0,1971	0,1767	0,1122

On constate que la polarisabilité ne diminue sensiblement qu'à partir de 5 unités atomiques mais à partir de $u_0 = 3$ la diminution est très rapide. Cette indication suffit pour dire que seul un confinement sévère (en deçà de $u_0 = 3$) peut avoir une influence sur la polarisabilité de l'atome d'hélium qui réagit peu à une modification de son environnement quant à sa déformabilité sous l'action d'un champ électrique. Remarquons encore que pour $u_0 > 6$ la

polarisabilité est égale à celle de l'atome neutre et que si l'on veut affiner la précision du calcul, on peut traiter λ comme un paramètre de méthode variationnelle, adaptant ainsi l'acuité de coupure à la valeur du rayon r_0 de confinement.

La loi de variation de α avec u_0, de type exponentiel, peut être représentée par la forme analytique suivante, tendant vers α_0 pour les grandes valeurs de u_0 :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1+22,23\ \exp(-1,633\, u_0)}. \tag{7}$$

D. W. Oxtoby et W. M. Gelbart [4] ont déterminé par le calcul l'anisotropie de polarisabilité de He pour une paire d'atomes séparés par une distance R. Leurs résultats montrent également que l'effet du rapprochement se fait sentir sur la polarisabilité dès que R vaut 5 u. a. et varie ensuite rapidement quand R diminue. Nos résultats ne peuvent cependant pas être comparés par ailleurs aux leurs étant donné que nous avons admis un confinement isotrope.

T. K. Lim et coll. [5] montrent de même que des variations de polarisabilités apparaissent nettement dès que la distance entre atomes d'hélium est inférieure à environ 5 u. a.

(*) Remise le 9 avril 1979 et acceptée le 21 mai 1979.

[1] E. Weislinger, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3569.
[2] E. Clementi, *I. B. M. Journal Res. Develop.*, 9, n° 2, 1965.
[3] J. P. Caire, *Thèse de 3e Cycle*, Nancy, 1972.
[4] D. W. Oxtoby et W. M. Gelbart, *Mol. Phys.*, 29, n° 5, 1975, p. 1569; *ibid.*, 30, n° 2, p. 535.
[5] T. K. Lim, B. Linder et R. A. Kromhout, *J. Chem. Phys.*, 52, (7), 1970, p. 3831.

Laboratoire de Physique quantique, Université de Nancy-I,
Case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essai de mise en évidence d'oxo-2 aza-1 bicyclo* (3, 1, 0) *hexane : nouvelle synthèse de phényl-4 1 H-pyridone-2*. Note (*) de **Romuald Bartnik, André Laurent** et **Stanislaw Lesniak**, présentée par Henri Normant.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur la cyano-2 aziridine **4** conduit à la benzoyl-2 aziridine **5** qui, traitée par de l'acétate d'éthyle en présence d'hydrure de sodium, fournit la phényl-4 1 H-pyridone-2 **6 a** ; dans les mêmes conditions (NaH, DMSO), le phénylacétate d'éthyle donne la diphényl-3,4 1 H-pyridone-2 **6 b**. La réaction procède vraisemblablement par la formation d'un oxo-2 aza-1 bicyclo (3, 1, 0) hexane **B**.

The action of phenylmagnesium bromide on 2-cyanoaziridine **4** *gives 2-benzoylaziridine* **5**. *The interaction between* **5** *and ethyl acetate in the presence of sodium hydride gives 4-phenyl 1 H-pyridone-2* **6 a**. *Under the same conditions (NaH, DMSO), interaction between* **5** *and ethyl phenylacetate affords 3,4-diphenyl-1 H-pyridone-2* **6 b**. *The reaction involves the formation of 2-keto-1-azabicyclo* (3, 1, 0) *hexane* **B** *as intermediate*.

Dans le cadre de travaux sur la réactivité des aziridines, nous avons démontré que l'action des réactifs de Grignard sur les β-aziridino esters donne lieu à la formation d'un oxo-2 aza-1 bicyclo (4, 1, 0) pentane **A** qui n'est pas stable et conduit, par ouverture de la liaison commune aux deux cycles, à un hétérocycle pentagonal [1] (*schéma* I).

Schéma 1

L'impossibilité d'isoler **A** semble être due à la fois à la tension des deux cycles (azétidinone et aziridine) et à l'absence de conjugaison entre la double liaison carbone-oxygène et le doublet libre de l'azote. Il nous a paru intéressant de savoir s'il était possible d'isoler le système azabicyclique, homologue supérieur du cycle azétidinone, c'est-à-dire celui présentant un cycle du type pyrrolidone. Rappelons que certains systèmes aza-1 bicyclo (3, 1, 0) alcanes sont connus : par exemple les composés de type **1** [2], **2** [3] et **3** [4].

Un composé susceptible d'être isolé est celui dans lequel le groupe carbonyle serait stabilisé par une double liaison éthylénique, elle-même conjuguée à un noyau aromatique. Nous avons, en outre, cherché à éviter l'apparition de contraintes stériques. C'est pourquoi nous nous avons envisagé la synthèse de **B** (*shéma* II). L'obtention de **B** pouvait être envisagée en réalisant la suite de réaction décrite dans le schéma II.

Schéma II

La cyanoaziridine **4** a été synthétisée selon la méthode de Burzin et Enderer [5]. Par action du bromure de phénylmagnésium, on isole la benzoyl-2 aziridine **5** qui est purifiée par chromatographie sur colonne (gel de silice; benzène/acétone-4/1) (Rdt 32 %) [Infrarouge : ν_{CO} 1 670 cm^{-1} et ν_{NH} 3 260 cm^{-1}. RMN : massif 2 H et 3 H aromatiques à 8 et 7,5.10^{-6}; 1 H (*q*) à 3,30.10^{-6}; 1 H large (NH) à 2,2.10^{-6}, et 2 H multiplet à 1,8.10^{-6}. Masse : M$^{\cdot+}$ 147 (14 %), 42 (100 %). **5** se polymérise à température ambiante].

A 80 mmol de NaH en suspension dans 15 ml de DMSO, on ajoute 33 mmol d'ester, puis 30 mmol de **5**. L'agitation est maintenue pendant 48 h à température ambiante. Le mélange réactionnel est versé sur 200 ml d'eau, puis saturé de CO_2. On filtre et extrait à l'éther la phase aqueuse qui est ensuite séchée sur Na_2SO_4. Le solide et la phase éthérée sont rassemblés, l'éther est chassé et le résidu chromatographié (éluant chloroforme/acétone ou benzène/acétate d'éthyle).

On isole ainsi les pyridones **6** identifiées par comparaison de leurs spectres et de leurs points de fusion (**6 a**, F 229-231°C; **6 b**, F 284-284, 5°C) avec ceux décrits dans la litté- [**6 a** ([6], [7], [8]); **6 b** ([9], [10])].

Conclusion. — L'azabicyclo hexane **B** n'a pu être isolé, mais l'obtention des pyridones **6** prouve bien sa formation. **B** se stabilise par ouverture de la liaison carbone-azote. La séquence réactionnelle ci-dessus constitue la voie d'accès la plus simple et la plus rapide à l'obtention des phényl-4 1H-pyridone-2; en effet les autres voies décrites dans la littérature nécessitent de nombreuses étapes à partir de composés déjà élaborés ([6] à [10]).

(*) Remise le 28 mai 1979.

[1] B. Kryczka, A. Laurent et B. Marquet, *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 3291.
[2] R. Chaabouni, A. Laurent et B. Marquet, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3149.
[3] H. Heine, R. Weese et R. Cooper, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 2708.

[4] T. A. GEISSMAN et A. ARMEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1623.
[5] K. BURZIN et K. ENDERER, *Angew. Chem.*, 84, 1973, p. 108.
[6] J. THESING et A. MULLER, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 711.
[7] J. C. POWERS et J. PONTICELLO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7102.
[8] R. LAWRENCE et E. S. WAIGHT, *J. Chem. Soc.*, (B), 1968, p. 1.
[9] S. MASAMUNE et K. FUKOMOTO, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4647.
[10] P. I. MORTIMER, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 467.

R. B. et S. L. : *Institut de Chimie, Université de Lodz, Narutowicza* 68-90-136, *Lodz, Pologne* ;

A. L. : *Laboratoire de Chimie organique III, E.R.A., C.N.R.S.* 611, *Université Claude-Bernard,* 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques sels organiques dérivés du bi-dicyanométhylène-dihydroindénoindène.* Note (*) de **Karel Formanek, Paul Dupuis** et **Jean Néel,** présentée par Georges Champetier.

On a synthétisé des sels d'ammonium dont l'anion est de nature radicalaire en réduisant le bi-dicyanométhylène-dihydroindénoindène par divers iodures d'ammonium organiques. Ces dérivés ont été isolés à l'état de poudre microcristalline. Certains d'entre eux présentent une conductivité électronique élevée.

Several ammonium anion-radical salts were synthesised via reduction of bi-dicyanomethylene-dihydroindenoindene by various organic ammonium iodides. Resulting salts were isolated in a microcrystalline state. Some of them display a high electronic conductivity.

INTRODUCTION. — Il est connu que le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) réagit avec les iodures d'ammonium organiques en formant des sels d'ammonium dans lesquels il se trouve, au moins partiellement, réduit à l'état d'anion radical [1].

TCNQ   BDI

$$\text{TCNQ} + e \longrightarrow \text{TCNQ}^{(\dot{-})}$$
$$\text{BDI} + e \longrightarrow \text{BDI}^{(\dot{-})}$$

Ces sels cristallisent facilement et certains d'entre eux sont doués d'une conductivité électronique élevée [2].

$$\varphi CH_2CN + \varphi CHO \xrightarrow[-H_2O]{EtO^-} \varphi C(CN){=}CH\varphi \xrightarrow{KCN} \varphi CH(CN){-}CH(CN)\varphi \xrightarrow{H^+/H_2O} \varphi CH(CO_2H){-}CH(CO_2H)\varphi$$

$a=91\ \%$; $b=95\ \%$; $c=84\ \%$; $a=93\ \%$; $b=98\ \%$; $c=95\ \%$; $a=93\ \%$; $c=80$ ou $92\ \%$;

$$\xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ \Delta} \text{(dicétone)} \xrightarrow[\beta\text{-alanine}]{CH_2(CN)_2} \text{(bis-dicyanométhylène)} \xrightarrow[\text{Pyridine}]{\text{N-bromosuccinimide}} \text{BDI}$$

$a=39\ \%$; $c=31\ \%$. $a=34\ \%$; $b=68\ \%$; $c=28\ \%$. $a=62\ \%$; $b=92\ \%$; $c=50\ \%$.

TABLEAU

Cation ammonium Am^+	Aspect des microcristaux	Analyse % azote[a]	Absorption optique ε		$\varepsilon_{590}/\varepsilon_{820}$	Conductivité à 25°C (en $10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$)
			à 590 nm	à 820 nm		
N-Me 7-8 benzoquinoléinium	Verts-noirs brillants	13,23 (13,40)	28 800	14 600	1,97	2
N-Me quinoléinium	Noirs,brillants	14,93 (14,83)	27 900	13 800	2,02	5
N-Me acridinium	Noirs,mats	13,44 (13,40)	28 000	13 500	2,07	5
N-Me phénanthridinium	Noirs,brillants	13,20 (13,40)	30 900	12 800	2,41	6
N-N diméthyl-4-phényl-pipérazinium	Noirs,brillants	15,27 (16,17)	27 700	13 600	2,04	6
N-Me 5-6 benzoquinoléinium	Gris sombre	13,08 (13,40)	29 000	13 800	2,10	350
N-Me 2,3,6,7 dibenzo-acridinium	Noirs mats	12.27 (11.25)	20 700	9 000	2.30	700
N-Me orthophénanthrolinium	Aiguilles noires brillantes	15,99 (16,06)	31 800	14 000	2,27	50 000
N,N' di Me 1,2 bis-(4 pyridylium)- éthane	Noirs,mats	16,20 (16,08)	30 000[b]	13 600[b]	2,20	100.000

(a) Entre parenthèses, la valeur calculée correspondant à $B.D.1^{(\bar{\cdot})}$ ---- $Am^{(+)}$

(b) Valeur ramenée à un seul anion radical $B.D.I^{(\bar{\cdot})}$ (le cation ammonium est un dication)

Il a été récemment signalé [3] que le bi-dicyanométhylène-5.10 dihydro-5.10 indéno [2.1 *a*] indène (désigné BDI dans la suite) possède des propriétés oxydantes comparables à celles de TCNQ et que ce réactif peut former des associations salines avec divers donneurs d'électrons tels que le tétrathiotétracène.

La présente étude avait pour objet de préciser si le BDI est capable d'oxyder les iodures d'ammonium organiques et si on peut en attendre une série de sels aussi riche que celle qui dérive du TCNQ. Il s'agissait aussi de comparer les propriétés électroniques des deux groupes de matériaux.

Synthèse du BDI. — La synthèse du réactif a été effectuée selon la méthode décrite par E. Le Goff et R. B. Lacount [3] à laquelle nous avons apporté des modifications qui nous ont permis d'accroître sensiblement le rendement global de l'opération. Les rendements obtenus sont indiqués ci-dessus (en *a*), corrigés pour tenir compte de la récupération du produit non transformé (en *b*) et comparé (en *c*) avec ceux rapportés dans la littérature.

Préparation et caractérisation des sels d'ammonium de BDI. — La réaction de réduction de BDI par les iodures d'ammonium organiques est rendue difficile par la faible solubilité du réactif oxydant. Les seuls solvants convenables sont des liquides polaires à haut point d'ébullition tels que le chlorobenzène, le nitrobenzène, l'anisole, les éthers lourds (diglyme), le diméthylformamide et la solubilité du BDI n'y est appréciable qu'au voisinage de l'ébullition. Parmi ces solvants, le diméthylformamide est le seul qui dissolve les iodures d'ammonium. C'est pourquoi les réactions ont été effectuées dans un mélange de diméthylformamide et de diglyme. En effet, dans ce solvant mixte, la réaction d'oxydo-réduction peut être conduite, à chaud, en milieu homogène. Elle se traduit par le développement d'une intense coloration bleue et, au refroidissement, on observe la précipitation d'un solide microcristallin correspondant au dérivé recherché lorsque le cation ammonium contient plusieurs noyaux aromatiques (3 en moyenne, *voir* tableau). Dans le cas des cations moins lourds, le sel est plus soluble que le BDI, ce qui empêche d'isoler un composé de stœchiométrie bien définie.

Un protocole opératoire type est le suivant : 1 mmole de BDI et une quantité légèrement supérieure (1,2 à 1,5 mmole) de l'iodure d'ammonium convenable sont dissoutes séparément, à chaud, dans le volume minimal d'un solvant mixte composé de diméthylformamide et de diglyme. Ces deux solutions sont immédiatement mélangées et le sel qui précipite au refroidissement est isolé par filtration. Il est redissous, sous atmosphère inerte, dans de l'acétonitrile tiède, anhydre et dégazé. Après une dernière filtration, le solvant est partiellement évaporé, ce qui provoque la cristallisation du dérivé recherché.

Les sels ainsi obtenus ont été analysés et étudiés par spectrométrie, à l'état dissous dans de l'acétonitrile anhydre. Ces composés présentent deux bandes d'absorption caractéristiques à 590 et 820 μm, dont les intensités sont dans un rapport (compris entre 2,0 et 2,4) qui dépend peu de la nature du cation ammonium. La situation est donc très comparable à celle que l'on rencontre dans le cas de certains dérivés du TCNQ [2] et elle implique que la stœchiométrie de tous les sels de BDI soit la même. En se fondant sur les résultats des analyses d'azote (tableau), on peut alors affirmer qu'il s'agit d'associations de stœchiométrie 1-1 correspondant à la formule :

$$BDI^{(\dot{-})} - - - Am^{(+)}.$$

Conductivité électrique des sels de BDI. — Les conductivités électriques des produits ainsi synthétisés ont été mesurées, à 25°C, en opérant sur des pastilles obtenues par compression de poudre, selon un protocole qui a déjà été décrit [4]. Les observations faites montrent

qu'il s'agit d'une conductivité purement électronique. Les résultats rassemblés sur le tableau font apparaître que cette conductivité varie, selon la nature du cation ammonium, de 2.10^{-6} à $10^{-1}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$. Dans l'ensemble, on constate donc que ces sels de stœchiométrie 1-1 sont plutôt plus conducteurs que les espèces analogues dérivées de TCNQ. En revanche, cette nouvelle série est bien moins riche, pour des raisons essentiellement dues à des questions de solubilité rendant la cristallisation difficile. En particulier, nous ne sommes pas parvenus, dans cette catégorie, à isoler un sel de stœchiométrie 1-2.

Ce travail a été financé partiellement par la Convention D.R.E.T. n° 77/255.

(*) Remise le 21 mai et acceptée le 28 mai 1979.

[1] R. Buvet, P. Dupuis, J. Néel et J. Périchon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3991.

[2] J. Néel et P. Dupuis, dans J. P. Suchet, *Quelques aspects de l'état solide organique*, Masson, Paris, 1972, p. 91-125.

[3] E. Le Goff et R. B. Lacount, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2529.

[4] L. T. Yu, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 677.

Laboratoire de Chimie-Physique macromoléculaire,
C.N.R.S., E.R.A. n° 23, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydoréduction de pentacyano (3-x pyridine) ferrates (II) et (III).* Note (*) de **Jean-Louis Brisset, Michel Biquard** et **Victor Ilimbi,** présentée par Gaston Charlot.

L'étude voltampérométrique des complexes $Na_3Fe(CN)_5L$ (L : pyridine 3-substituée) montre que le potentiel $E_{1/2}$ d'oxydation (ou de réduction) de chacun d'eux est indépendant du pH dans la gamme $3 < pH < 12$. Une corrélation linéaire est établie entre les valeurs de $E_{1/2}$ caractéristiques et les pK_a des coordinats L, ce qui permet d'estimer le pK_a de bases très faibles.

Les caractéristiques spectrales de ces complexes et de leurs formes oxydées sont également données.

A series of sodium pentacyano (pyridine) ferrates (II) complexes $Na_3Fe(CN)_5L$, where L refers to 3-substituted pyridines has been synthesized. The voltammetry of the compounds shows that one electron is involved in a reversible redox process. The half-wave potential $E_{1/2}$ in oxidation is found to be constant for a given complex and pH-independent in the range $3 < pH < 12$. A linear correlation is found between $E_{1/2}$ and the pK_a of the ligand. In addition, spectral data are given referring to the complexes in reduced and oxidized state.

Les pentacyanoferrates (II) et (III) de formule générale $Fe(CN)_5L$ constituent une famille de composés d'intérêt théorique particulier. Ils permettent en effet de simplifier *a priori* considérablement les études d'échange de particules — électron ou coordinat L — en limitant à un le nombre d'espèces mises en jeu. Cette double propriété est liée, d'une part au caractère inerte des cinq coordinats CN et au caractère relativement labile de L, et d'autre part au fait que le système redox principal se résout à celui du couple Fe (II)/Fe (III).

L'essentiel des études actuellement publiées traite de l'échange de coordinat. L'oxydoréduction de ces complexes est abordée dans un nombre plus modeste de mémoires qui se rapportent d'ailleurs surtout aux mécanismes des réactions. Les valeurs des potentiels redox des complexes $Fe(CN)_5L$ (L désignant un coordinat organique) sont dispersées dans quelques articles [1] à [7] dont seulement quatre ([1], [5], [6], [7]) mettent en jeu une pyridine comme coordinat (pyridine et pyridines 4-substituées). Il n'existe donc actuellement aucune étude systématique sur ces composés hormis celle qui a été entreprise sur les pyridines 4-substituées [5]. Nous présentons ici les résultats relatifs aux ferrates liés à des pyridines 3-substituées.

Données expérimentales. — Les divers composés (tableau) ont été préparés au laboratoire selon un procédé classique [1]; leur analyse est conforme aux prévisions et indique la présence de 3 moles d'eau par atome de fer. L'étude électrochimique est effectuée par voltampérométrie classique à trois électrodes sur disque de platine tournant avec une électrode au calomel saturée comme référence. Les solutions sont 10^{-3}M en complexe et comportent un petit excès de coordinat ($L/Fe(CN)_5L^{3-} \sim 2$) de manière à limiter la dissociation du complexe en $Fe(CN)_5(H_2O)^{3-}$. La force ionique est fixée à 0,5 par addition de KCl qui sert également d'électrolyte support. L'acidité des solutions est fixée soit par l'emploi de tampons 10^{-2}M (acétate, phosphate, borate, oxalate, citrate, tartrate, benzoate, dichloracétate, salicylate), soit par addition d'acide ou de base forts. Le pH est mesuré au pH-mètre « Radiometer pHM 63 » immédiatement après le tracé des courbes intensité-potentiel.

Les spectres d'absorption ultraviolet-visible de solutions de $Na_3Fe(CN)_5(H_2O)$ comportant un excès (10 fois) de coordinat et des traces de réducteur (acide ascorbique) ont été enregistrés à 25°C sur un appareil « Beckman Acta 3 ». Ces solution ont été également oxydées à l'eau de brome, ce qui a permis de déterminer les caractéristiques spectrales des ferrates $Fe(CN)_5L^{2-}$, à l'exception du complexe de la cyano-3-pyridine.

RÉSULTATS. — Les données spectrales relatives aux complexes étudiés sont peu nombreuses dans la littérature [8] à [10]. Les bandes d'absorption ultraviolet-visible sont généralement assez larges, ce qui explique que les valeurs de λ_{max} reportées dans le tableau puissent différer sensiblement de [8]. Toutefois nous observons un bon accord avec Jwo et Haim [10] sur les valeurs d'absorptivité. Les caractéristiques spectrales des espèces oxydées figurent aussi dans le tableau et confirment les résultats publiés pour le complexe de la pyridine [7].

L'examen des courbes courant-tension montre que deux critères de rapidité sont vérifiés : la différence des potentiels $E_{3/4}$-$E_{1/4}$ aux 3/4 et 1/4 de la vague d'oxydation du complexe vaut 0,06 V et la transformée logarithmique $\log (i_{lim} - i)/i = f(E)$ est une droite dont la pente confirme qu'un seul électron est échangé lors de l'oxydation qui s'effectue d'ailleurs selon un processus contrôlé par la diffusion.

TABLEAU

Caractéristiques spectrales et $E^*_{1/2}$ des complexes

Substituant en 3- de la pyridine L	$Fe^{II}(CN)_5L$ λ_{max}(log ε) (a)	$Fe^{III}(CN)_5L$ λ_{max} (log ε) (a)	$E^*_{1/2}$ mV/ECS (b)	pK_a (L)
H	362 (3,57)	367 (2,95); 414 (3,03)	237	5,38
CH_3	362 (3,55)	367 (3,02); 412 (3,08)	233	5,90
C_2H_5	364 (3,54)	370 (3,03); 412 (3,07)	232	5,96
CHO	372 (3,56)	370 (3,28); 412 ép.	258	4,42
$COCH_3$	368 (3,49)	367 (3,21); 412 (3,17)	283	3,70
$CONH_2$	392 (3,50)	370 (3,11); 414 (3,11)	280	3,62
COOH	382 (3,43)	370 (3,05); 412 (3,09)	267	4,06
OH	365 (3,56)	367 ép. ; 412 (3,09)	250	5,07
CN	404 (3,45)	392 (3,22)	325	1,47 (c)
Isoquinoléine	412 (3,59)	367 (3,23); 415 (3,26)	252	5,18

(a) Les valeurs d'absorptivité molaire proviennent de mesures à 25°C de l'absorbance au λ_{max} de solutions telles que (L)/(Fe) [10]. Ces résultats sont donc comparables à [10].

(b) Valeurs moyennes du potentiel de plateau.

(c) Estimé.

D'autre part, une série d'expériences effectuées avec de grands excès de coordinat ne met pas en évidence une modification sensible de $E_{1/2}$, ce qui permet de vérifier que le système examiné est bien

$$Fe(CN)_5L^{3-} = Fe(CN)_5L^{2-} + e^-.$$

Les résultats expérimentaux permettent de dresser le diagramme $E_{1/2} = f(pH)$ pour chacun des complexes étudiés. On remarque que, pour un composé donné, $E_{1/2}$ est pratiquement constant (à ± 8 mV près, ce qui correspond à la précision de la méthode utilisée) entre pH 3 et pH 12 : cette propriété permet de caractériser chaque composé par une valeur particulière $E^*_{1/2}$ (plateau).

En milieu très acide, les potentiels ne sont pas stables et, corrélativement, la coloration des solutions évolue, ce qui indique l'existence de réactions parasites dépendant de la concentration en protons. En milieu très alcalin, on observe également un manque de stabilité de certaines solutions, mais l'évolution est plus lente qu'en milieu acide.

Une série d'expériences complémentaires a été effectuée sur les aquapentacyanoferrates (II) ou (III) en présence de L en excès. Pour chaque coordinat L examiné, à l'exception de la cyano-3 pyridine, la courbe voltampérométrique d'oxydation du complexe du fer (II) seul et son homologue relative à la réduction du complexe du fer (III) ont même valeur de $E_{1/2}$, qui correspond d'ailleurs à $E^{*}_{1/2}$. Ces résultats établissent que les complexes Fe $(CN)_5L$ se sont effectivement formés en solution, que les systèmes redox considérés sont bien réversibles et que par conséquent les différents couples Fe (II) $(CN)_5L$/Fe (III) $(CN)_5L$ constituent effectivement des tampons d'oxydoréduction sur un large domaine d'acidité.

L'examen du tableau fait apparaître que les potentiels $E^{*}_{1/2}$ dépendent des coordinats engagés. Par ailleurs, il a été fait état [11] d'une corrélation entre potentiels redox et constantes d'acidité. Nous avons ainsi déterminé les pK_a apparents des divers coordinats par potentiométrie en milieu de force ionique 0,5. Ces valeurs caractérisent l'acidité des pyridines dans les conditions de la polarographie; elles diffèrent sensiblement des valeurs disponibles dans la littérature qui sont des grandeurs thermodynamiques (correspondant à une force ionique nulle).

Les résultats expérimentaux permettent de dresser le graphe $E^{*}_{1/2} = f(pK_a)$ qui est effectivement linéaire et vérifie la relation (établie sans tenir compte des complexes de la cyano-3 pyridine, ni de l'isoquinoléine) :

$$E^{*}_{1/2}\,(\text{mV}) = -\,21{,}3\ pK_a + 356{,}4,$$

avec un coefficient de détermination de 0,97. La droite obtenue est quasiment confondue avec son homologue relative aux pyridines 4-substituées. Cette propriété est confirmée par le fait que le complexe de l'isoquinoléine, que l'on peut considérer comme un exemple de pyridine 3-et 4-substituées, peut se rattacher à l'une quelconque des droites de corrélation. Il s'ensuit également que le caractère prévisionnel de cette corrélation, qui avait été proposé précédemment [5] sur l'exemple de la dicyano-2.4 pyridine se trouve confirmé. Nous disposons ainsi d'un moyen indirect de déterminer la constante d'acidité de bases très faibles, à partir de $E^{*}_{1/2}$ du ferrate correspondant. A titre d'illustration, on peut estimer à 1,47 le pK_a apparent de la cyano-3 pyridine et à 1,38 celui de la chloro-2, nitro-3 pyridine dont le $E^{*}_{1/2}$ est 327 mV/ECS en utilisant la corrélation proposée. La précision sur ces prédictions peut être estimée à partir des incertitudes sur les potentiels. Ainsi les pK_a apparents de ces deux pyridines sont-ils compris entre 1,1 et 1,8. L'imprécision, de $\pm$ 0,35 unité pK, est relativement élevée; elle résulte de l'importance de la pente de la droite de corrélation. Néanmoins, les valeurs obtenues encadrent 1,35 qui est donné dans la littérature [12] comme pK_a thermodynamique de la cyano-3 pyridine; ce résultat confirme le caractère prévisionnel de la relation $E_{1/2} = f(pK_a)$ proposée.

L'utilisation de ces complexes comme indicateurs d'oxydoréduction peut être envisagée, mais les variations de λ_{max} entre les formes oxydées et réduites sont trop faibles dans la série des pyridines 3-substituées pour permettre une exploitation facile. Des essais préliminaires ont toutefois montré la possibilité d'employer le complexe de la cyano-3 pyridine dans le dosage du glucose par l'eau de brome. La disparition de la coloration orangée s'effectue lors du saut de potentiel mais s'accompagne de la destruction de Fe (II) $(CN)_5$ (3-CN Py) au profit de Fe (III) $(CN)_5$ (H_2O), complexe plus stable que Fe (III) $(CN)_5$ (3-CN Py), ce qui rend le dosage en retour impossible.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] H. E. TOMA et J. M. MALIN, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1041.

[2] H. E. TOMA et J. M. MALIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 288.

[3] R. E. SHEPHERD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 3329.

[4] H. E. TOMA et C. CREUTZ, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 545.

[5] M. BIQUARD, J. L. BRISSET et R. GABORIAUD, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 459.

[6] M. A. BLESA, I. A. FURNAI, P. J. MORANDO, J. A. OLABE, P. J. AYMONINO et G. ELLENRIEDER, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, p. 845.

[7] N. HREDIC et J. M. MALIN, *Inorg. Chem.*, 18, 1979, p. 409.

[8] T. A. LA RUE, *Anal. Chim. Acta*, 40, 1968, p. 437.

[9] Z. BRANIC, M. PRIBANIC et S. ASPERGER, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1975, p. 353.

[10] J. J. JWO et A. HAIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 1172.

[11] P. J. ELVING, K. TSUJI et J. W. WEBB, *Essays in Analytical Chemistry*, Pergamon, New York, 1977, p. 293.

[12] A. FISCHER, W. J. GALLOWAY et J. VAUGHAN, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3591.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Quelques caractéristiques structurales du ferrite de baryum* $Ba_2Fe_6O_{11}$. Note (*) de **Gérard Poullard, Mohammed Shamsul Alam, Marie-Chantal Trinel-Dufour** et **Pierre Perrot**, présentée par Georges Champetier.

Le ferrite de baryum $Ba_2Fe_6O_{11}$ a été synthétisé dans un flux à base de B_2O_3 et BaO.

L'étude photographique aux rayons X permet de lui attribuer une maille orthorhombique avec pour paramètres :

$$a = 23{,}024\ (10)\ \text{Å}, \quad b = 5{,}181\ (3)\ \text{Å}, \quad c = 8{,}900\ (4)\ \text{Å}.$$

L'examen du spectre d'absorption infrarouge montre la coexistence de deux types de sites, octaédriques et tétraédriques, relatifs aux environnements oxygénés du fer.

$Ba_2Fe_6O_{11}$, synthesized in a flux of BaO and B_2O_3, then studied by X-Ray diffraction, crystallises in an orthorhombic structure with lattice dimensions:

$$a = 23{,}024\ (10)\ \text{Å}, \quad b = 5{,}181\ (3)\ \text{Å}, \quad c = 8{,}900\ (4)\ \text{Å}.$$

The infrared absorption spectra shows the coexistence of ferric ions in octahedral and tetrahedral environments.

Parmi les composés définis du système binaire BaO-Fe_2O_3, seules sont bien connues les phases $Ba_2Fe_2O_5$, $BaFe_2O_4$ et l'hexaferrite de baryum utilisé dans la fabrication des aimants permanents.

Dans le sous-système $BaFe_2O_4$-$BaFe_{12}O_{19}$, plusieurs ferrites ont été signalés récemment : $BaFe_4O_7$ préparé par voie hydrothermale par Okamoto [1], $Ba_5Fe_{14}O_{26}$ synthétisé par Appendino [2] et $Ba_2Fe_6O_{11}$ dont la détermination des données cristallographiques et l'étude infrarouge font l'objet de la présente Note.

Mis en évidence pour la première fois par Shirk [3], $Ba_2Fe_6O_{11}$ n'a fait, jusqu'à présent, que l'objet de quelques travaux. Appendino [2] parvient à le synthétiser à partir de mélanges stoechiométriques de $BaCO_3$ et Fe_2O_3 chauffés à l'air entre 1 023 et 1 473 K et soumis à des recuits prolongés durant plusieurs mois. La difficulté de cette synthèse corrobore bien la faible stabilité de ce composé, telle que l'avait pressentie Shirk. Asti et coll. [4] en étudient quelques propriétés magnétiques et récemment Monteil et coll. [5] le mettent en évidence lors de la recristallisation de produits hyper-trempés du système BaO-Fe_2O_3.

Synthèse de $Ba_2Fe_6O_{11}$. — La méthode de préparation est assez semblable à celle de Shirk. Un eutectique du diagramme binaire BaO-B_2O_3 est utilisé comme un fondant dans lequel est dissous un mélange 2 BaO-Fe_2O_3. Suivant les proportions des deux mélanges le produit final est plus ou moins riche en $Ba_2Fe_6O_{11}$. Les meilleurs résultats sont obtenus à partir de $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide borique, $4 \cdot 10^{-2}$ mole de $BaCO_3$ et $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ mole de Fe_2O_3. Ce mélange, placé en creuset d'alumine frittée, est porté à 1 473 K, température qui permet la déshydratation complète de H_3BO_3 et pour laquelle la décarbonatation de $BaCO_3$ en présence de Fe_2O_3 peut être considérée comme totale. Après un temps d'homogénéisation de 24 h, le mélange fondu est ensuite refroidi lentement ($5\ K.h^{-1}$) jusque 1 123 K puis trempé à l'air. Une lixiviation par une solution faiblement acétique à l'ébullition permet en quelques heures la solubilisation de B_2O_3 et BaO en excès.

Le résidu, filtré, est très riche en monocristaux noirs peu sensibles aux effets magnétiques et comporte quelques impuretés non cristallisées, fortement ferromagnétiques, ce qui facilite leur séparation au moyen d'un aimant permanent. Ces impuretés sont identifiées à $BaFe_{12}O_{19}$ par leur diagramme de diffraction X. L'analyse des monocristaux à la microsonde électronique confirme la composition 2 BaO-3 Fe_2O_3 aux erreurs analytiques près.

Une recherche systématique d'éléments étrangers tels le bore et l'aluminium est demeurée négative.

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Le monocristal choisi se présente sous la forme d'un prisme à base hexagonale de diamètre moyen 95 µm et de longueur 330 µm. Les angles entre deux faces consécutives du prisme, mesurés par réflexion, sont successivement 111, 111 et 138°, les faces diamétralement opposées étant parallèles.

L'étude sur cristal tournant suivant l'axe principal du prisme permet de déterminer une valeur approximative du paramètre réciproque suivant cette direction et conduit à $b \simeq 5{,}18$ Å. L'étude de la strate équatoriale et des strates 1 et 2 par la méthode de Weissenberg aboutit après reconstruction du réseau réciproque à une maille orthorhombique avec $a = 23{,}10$ Å et $c = 8{,}90$ Å.

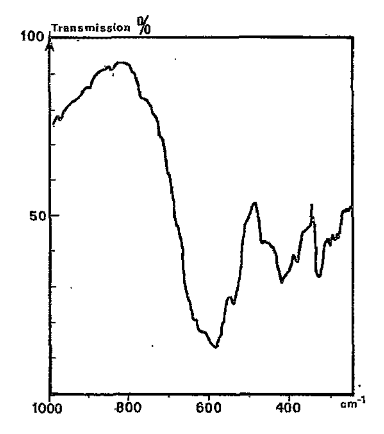


Fig. 1. — Spectre d'absorption infrarouge de $Ba_2Fe_6O_{11}$.

Un diagramme de poudre étalonné à l'aide de KCl, réalisé sur une chambre « Guinier-de Wolf » a pu être indexé (tableau) et les paramètres affinés par la méthode des moindres carrés à partir des paramètres approximatifs déterminés précédemment, sont : $a = 23{,}024$ (10) Å, $b = 5{,}181$ (3) Å, $c = 8{,}900$ (4) Å. La mesure de densité proposée par Shirk (4,96 g.cm^{-3}) correspond à un nombre de molécules par maille très proche de Z = 4 (densité théorique = 4,92 g.cm^{-3}).

Les extinctions spécifiques sur $0\,k\,l\,(k + l = 2\,n)$ et sur $h\,0\,l\,(h + l = 2\,n)$ permettent de retenir comme groupes d'espaces possibles P n n 2 ou P n n m, l'ambiguïté ne pouvant être levée qu'à partir de l'étude structurale complète [9].

ÉTUDE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE. — Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre « BECKMAN IR 20XA » dans le domaine de fréquence 1 000-200 cm^{-1}. Des quantités de produit de l'ordre du milligramme sont mélangées à KBr et pastillées.

Le spectre d'absorption obtenu (*fig.* 1) peut être comparé à celui de $BaFe_{12}O_{19}$ (*fig.* 2) effectué dans des conditions identiques. Ce spectre de référence est semblable à celui déjà obtenu par Tarte [6] pour le même composé. Cet auteur dans une étude comparative de ferrites simples met en évidence la relation existant entre les modifications des spectres

d'absorption et les changements de coordination du fer, relation qui peut être énoncée par la règle générale selon laquelle pour un cation dans un état de valence donné, les fréquences des vibrations des groupes coordonnés sont d'autant plus basses que le nombre de coordination est plus grand. C'est ainsi que les deux domaines d'absorption intense centrés vers 600-650 cm^{-1} et 300-450 cm^{-1} peuvent être respectivement attribués aux vibrations des tétraèdres $(FeO_4)^{5-}$ et des octaèdres $(FeO_6)^{9-}$.

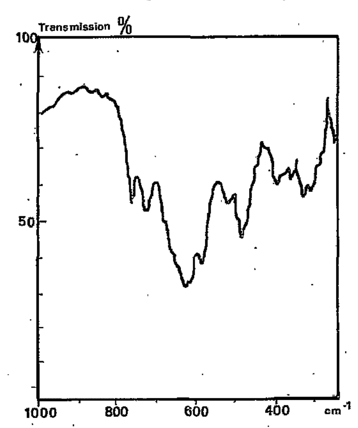


Fig. 2. — Spectre d'absorption infrarouge de $BaFe_{12}O_{19}$.

$Ba_2Fe_6O_{11}$ présente ces deux bandes d'absorption caractéristiques avec pour fréquences moyennes 615 et 475 cm^{-1}.

Leur intensité relative semble montrer, par analogie avec les spectres obtenus pour d'autres ferrites, que les environnements tétraédriques du fer sont relativement plus nombreux que les sites octaédriques, ce qui devra être confirmé par l'étude structurale complète.

TABLEAU

Indexation du diagramme de diffraction X de $Ba_2Fe_6O_{11}$

h k l	d_{cal}	d_{mes}	I/I_0	h k l	d_{cal}	d_{mes}	I/I_0
2 0 0	11,512	11,523	10	8 0 2	2,417	2,416	19
1 1 0	5,054	5,052	24	10 0 0	2,302	2,303	12
2 1 0	4,725	4,728	18	5 2 0	2,258	2,256	24
3 1 0	4,294	4,291	8	0 0 4	2,225	2,223	39
2 1 1	4,173	4,181	20	6 2 0	2,147	2,145	15
5 0 1	4,089	4,087	9	6 1 3	2,138	2,135	11
6 0 0	3,837	3,843	15	4 2 2	2,087	2,084	18
4 0 2	3,521	3,522	38	10 0 2	2,045	2,045	5
1 1 2	3,340	3,337	48	9 1 2	2,039	2,038	17
2 1 2	3,239	3,238	28	5 2 2	2,013	2,011	23
3 1 2	3,090	3,087	100	3 1 4	1,975	1,973	21
6 0 2	2,906	2,907	58	6 2 2	1,934	1,931	19
7 1 0	2,777	2,779	86	6 0 4	1,925	1,922	6
0 2 0	2,590	2,585	33	7 2 3	1,678	1,675	15
8 1 0	2,516	2,515	39	14 0 0	1,645	1,645	24
5 0 3	2,494	2,493	24	13 1 2	1,568	1,568	36
9 0 1	2,459	2,459	28	12 1 3	1,538	1,538	21

Le déplacement des fréquences moyennes vers les nombres d'ondes plus élevés, par rapport à celles des bandes relatives aux mêmes liaisons dans $BaFe_{12}O_{19}$ (575 et 420 cm^{-1}) est lié à une augmentation de l'énergie des liaisons Fe—O dans les sites tétraédriques et octaédriques. Il existe une bonne corrélation entre ce résultat et le fait que la réductibilité des ferrites de baryum diminue avec leur teneur en BaO.

Cette interprétation est confirmée par l'examen des distances moyennes interatomiques Fe—O dans les sites tétraédriques qui passe de 1,90-1,94 Å pour $BaFe_{12}O_{19}$ [7] à 1,87-1,77 Å pour $BaFe_4O_7$ [1] et à 1,60-1,63 Å pour $BaFe_2O_4$ [8].

(*) Remise le 2 mai 1979 et acceptée, après révision, le 28 mai 1979.

[1] S. OKAMOTO, S. I. OKAMOTO et T. ITO, *Act. Crystallogr.*, Sect. B, 29, 1973, p. 832.
[2] P. APPENDINO et M. MONTORSI, *Ann. Chim.*, 63, 1973, p. 449.
[3] B. T. SHIRK, *Mater. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 771.
[4] G. ASTI, M. CARBUCICCHIO, A. DERIU, E. LUCCHINI et G. SLOCCARI, *Mater. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 163.
[5] J. B. MONTEIL, L. PADEL et J. C. BERNIER, *J. Solid State Chem.*, 25, 1978, p. 1.
[6] P. TARTE, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 425.
[7] W. D. TOWNES, J. H. FANG et A. J. PEROTTA, *Z. Krystallogr.*, 125, 1967, p. 437.
[8] C. DO-DINH, E. F. BERTAUT et J. CHAPPERT, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 566.
[9] J. C. BOIVIN, G. POUILLARD, D. THOMAS et P. PERROT, *J. Solid State Chem.* (sous presse).

G. P. et M. C. T. D. : *Laboratoire de Thermodynamique du Solide, École nationale supérieure de Chimie de Lille*, B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq;*

M. S. A. et P. P. : *Laboratoire de Thermochimie métallurgique, Université de Lille*-1, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Identification par microscopie électronique de la phase à l'interface α/β dans certains alliages de titane refroidis depuis les domaines β et (α + β).* Note (*) de **Françoise Chenu, Colette Servant, Tahar Manoubi** et **Paul Lacombe,** présentée par André Guinier.

Le tracé des diagrammes TRC (Transformation, Refroidissement Continu) et TRI (Transformation, Refroidissement Interrompu) de l'alliage de titane TA6Zr5D (dit Ti 685) a permis de mettre en évidence une nouvelle phase appelée L à l'interface des phases α et β [1]. L'objet de cette Note est d'identifier et de préciser les conditions d'apparition de cette phase.

The drawing of the TRC diagram (Transformation Continuous Cooling) and of the TRI diagram (Transformation Stopped Cooling) of the TA6Zr5D alloy (called Ti 685) showed, between the α and β phases [1], a new phase, referred to as L. The present paper is an attempt to determine the conditions of formation of this phase.

Dans l'alliage Ti 685 de composition pondérale suivante : Ti-5,93 % Al; 5,18 % Zr; 0,51 % Mo; 0,25 % Si; 0,04 % Fe; 0,11 % O_2; 0,019 % C; 0,007 % N_2; 0,0043 % H_2, la phase L apparaît au cours de refroidissements effectués à des vitesses ⩽ 0,1°C/s après une homogénéisation de l'alliage pendant 1 h à 1 050°C dans le domaine β de structure cubique centrée. Au terme de tels refroidissements, à la température ambiante (20°C), à l'échelle du microscope optique on observe une structure de Widmanstätten apparemment biphasée (α + β) (*fig.* 1 *a*). Ce n'est qu'à l'échelle du microscope électronique que la phase L est résolue entre les phases α et β (*fig.* 1 *b*).

La diffraction électronique et la réalisation des images en fonds clair et noir nous a permis de montrer que la structure cristalline de la phase L est c. f. c. de paramètre $a = 4{,}37\,\text{Å} \pm 0{,}10\,\text{Å}$ (*fig.* 2). La largeur moyenne de ce liséré augmente quand la vitesse de refroidissement diminue (*fig.* 3). L'interface de cette phase L avec β apparaît plus régulière que celle qu'elle forme avec α. On observe de plus entre les phases α et L une zone de faible largeur notée α_1, limitée par un contour très irrégulier, de structure hexagonale, de paramètres voisins de ceux de la phase α.

L'apparition de la phase L se traduit sur les courbes dilatométriques par une légère contraction qui débute à une température d'autant plus haute que la vitesse de refroidissement (V_R) est plus faible. Elle passe de 610°C ($V_R = 0{,}1$°C/s) à 675°C ($V_R = 0{,}01$°C/s). Par contre, la température de fin de transformation de l'alliage ne varie pratiquement pas (575°C).

Nous avons établi sur un même échantillon les deux relations d'orientation suivantes entre les phases β (c. c.), α (h. c.) et L (c. f. c.).

Relation (I) :

$$\{110\}_\beta // (00.1)_\alpha // \{111\}_L,$$
$$\langle 111\rangle_\beta // \langle 1\bar{2}10\rangle_\alpha // \langle 110\rangle_L,$$

Entre les phases β et α on retrouve la relation classique de Burgers [2].

Relation (II) :

$$\{110\}_\beta // (00.1)_\alpha // \{001\}_L,$$
$$\langle 111\rangle_\beta // \langle 1\bar{2}10\rangle_\alpha // \langle 110\rangle_L.$$

La relation (I) est beaucoup plus fréquemment observée que la relation (II). Le tracé du diagramme TRC à partir d'une température d'homogénéisation (1 000°C) située dans le

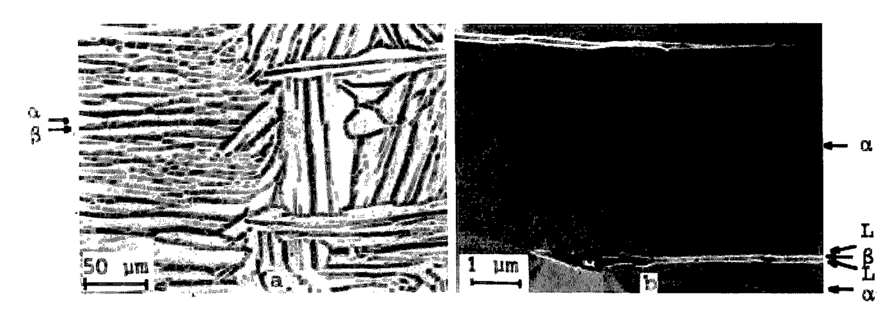


Fig. 1. — Microstructure de l'alliage Ti 685 refroidi à 0,04°C/s. (*a*) par microscopie optique; (*b*) par microscopie électronique, fond noir sur spot $(111)_L$.

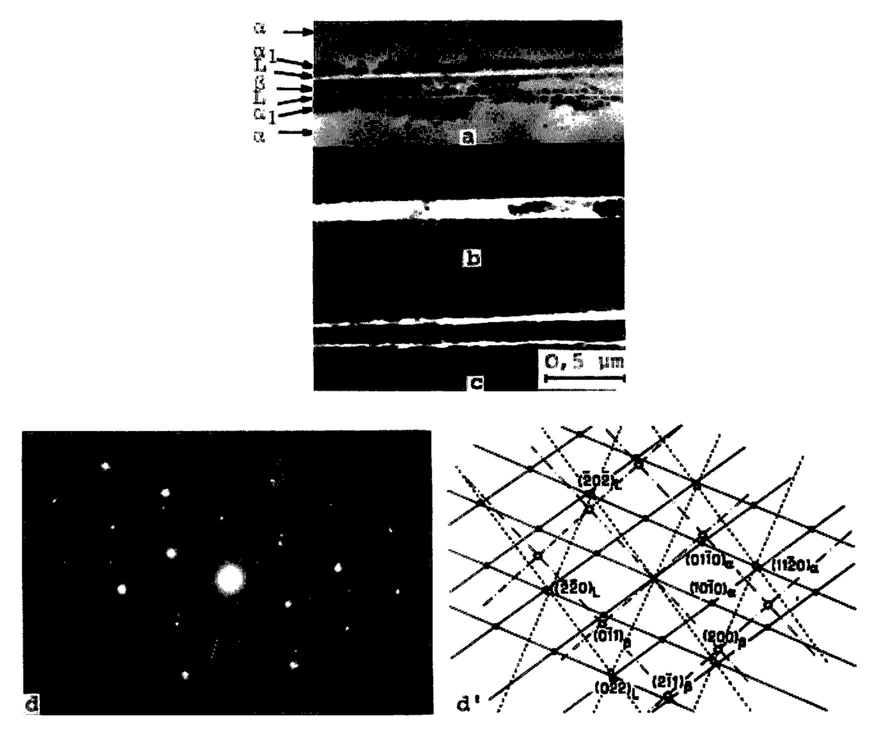


Fig. 2. — Micrographies électroniques d'un échantillon Ti 685 refroidi à 0,04°C/s. (*a*) fond clair; (*b*) fond noir sur spot $(200)_\beta$; (*c*) fond noir sur spot $(\bar{2}0\bar{2})_L$; (*d*) diagramme de diffraction; (*d'*) coupes d'axes de zone : ● $[0001]_\alpha$; □ $[011]_\beta$; △ $[\bar{1}11]_L$.

transus ($\alpha + \beta$) nous a permis de retrouver la phase L au cours de refroidissements effectués à partir de vitesses plus rapides ($V_R \simeq 10°C/s$) que celles mises en œuvre précédemment. Nous précisons que pour toutes les vitesses de refroidissement considérées dans ce travail, la valeur de V_R est calculée entre les températures de 900 et 500°C.

Étant donné que la phase L est associée à la phase β, il nous a paru intéressant d'observer cette même phase dans des alliages à teneur en éléments bêtagènes plus importante, en particulier en molybdène, de composition pondérale suivante :

Ti 6242 :

Ti-6,2 % Al-3,8 % Zr-1,95 % Sn-2 % Mo-0,021 % C-0,008 % N_2-0,06 % O_2-0,0016 % H_2.

Ti 651 A :

Ti-6,23 % Al-4,22 % Zr-2,2 % Sn-0,95 % Mo-0,262 % Si-0,035 % C-0,023 % Fe-0,008 % N_2.

Ces alliages ont été homogénéisés dans le domaine β pendant 1 h et ont subi des refroidissements dans la même gamme de vitesse que l'alliage Ti 685.

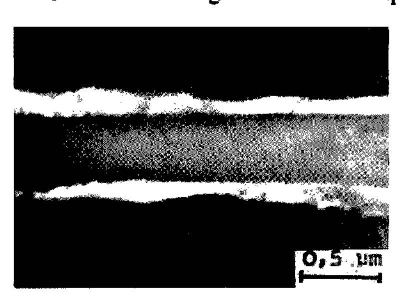


Fig. 3



Fig. 4

Fig. 3. — Micrographie électronique d'un échantillon Ti 685 refroidi à 0,01°C/s. Fond noir sur spot $(111)_L$.

Fig. 4. — Micrographie électronique d'un échantillon Ti 6242, refroidi à 0,04°C/s. Fond noir spot $(111)_L$.

La largeur du liséré est plus importante pour l'alliage Ti 6242 que pour l'alliage Ti 685 (*fig.* 1 *b* et 4).

La phase L reste de structure c. f. c. de paramètre voisin de 4,37 Å. Les relations d'orientation (I) et (II) entre les phases β, α et L ont été retrouvées. Signalons que I. W. Hall [3] a également trouvé une phase c. f. c. de paramètre $a \simeq 4,36$ Å ± 0,03 Å dans l'alliage Ti-6Al-4V à l'interface des phases β et α. Suivant la vitesse de refroidissement la structure cristalline c. f. c. devient légèrement quadratique à faces centrées de paramètre $a = 4,34$ Å avec $c/a = 1,13$.

Par contre, nous n'avons pas trouvé de phase L dans le titane de pureté commerciale T 40 de composition suivante :

Ti-0,04 % Fe-0,01 % C-0,011 % N_2-0,0625 % O_2-0,002 % H_2

homogénéisé dans le domaine β à 1 050°C pendant 1 h et refroidi à la vitesse moyenne de 150°C/h.

Il semble donc que la phase L n'apparait que si la teneur en élément bêtagène de l'alliage est suffisante et à partir d'une valeur de la vitesse de refroidissement d'autant plus grande que cette teneur est élevée.

(*) Remise le 6 juin 1979.

[1] Tahar MANOUBI, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Orsay, 5 juillet 1978.
[2] W. G. BURGERS, *Physica*, 1, 1934, p. 561.
[3] I. W. HALL, *Scand. J. Metal.*, 8, 1979, p. 17-20.

Laboratoire de Métallurgie physique,
associé au C.N.R.S., n° 177, Bât. 413, *Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,*
91405 *Orsay Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles familles de monophosphates de type langbéinite.* Note (*) de **René Perret** et **Abdelhamid Boudjada**, présentée par Louis Néel.

Les deux familles de monophosphates triples $M^{I}_{2}M^{II}Ti(PO_4)_3$, M^{I} = K, Rb, Tl, M^{III} = Cr, Fe, et $Ba_2M^{II}M^{III}(PO_4)_3$, M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni, M^{III} = Cr, Fe, sont constituées de composés qui cristallisent dans une maille cubique de type langbéinite.

The two families of triple monophosphates $M^{I}_{2}M^{II}Ti(PO_4)_3$, M^{I} = K, Rb, Tl; M^{III} = Cr, Fe *and* $Ba_2M^{II}M^{III}(PO_4)_3$, M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni; M^{III} = Cr, Fe *are formed by compounds which crystallize with a langbeinite-type cubic cell.*

Dans une Note précédente [1], nous avons montré, à la suite des travaux de Masse [2], que les monophosphates $M^{I}M^{II}M^{III}_{2}(PO_4)_3$, avec M^{I} = K, Rb, Cs, Tl; M^{II} = Sr, Ba; M^{III} = Cr, Fe; cristallisent dans une maille cubique de type langbéinite. On pouvait alors se demander si d'autres familles de monophosphates étaient susceptibles de présenter les mêmes propriétés structurales.

TABLEAU I

Diffractogramme de poudre de $Rb_2FeTi(PO_4)_3$

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0	*h k l*	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0
1 1 0	–	7,003	–	4 3 2, 5 2 0	1,838	1,839	12
1 1 1	–	5,718	–	5 2 1	–	1,808	–
2 0 0	–	4,952	–	4 4 0	–	1,751	–
2 1 0	–	4,429	–	4 4 1, 5 2 2	1,724	1,724	10
2 1 1	4,043	4,043	7	4 3 3, 5 3 0	1,698	1,699	5
2 2 0	3,501	3,502	7	5 3 1	–	1,674	–
2 2 1	3,302	3,301	3	4 2 2, 6 0 0	–	1,651	–
3 1 0	3,133	3,132	100	6 1 0	1,628	1,628	7
3 1 1	2,986	2,986	30	5 3 2, 6 1 1	1,606	1,607	20
2 2 2	–	2,859	–	6 2 0	–	1,566	–
3 2 0	2,747	2,747	20	4 4 3, 5 4 0, 6 2 1	1,547	1,547	10
3 2 1	2,647	2,647	55	5 4 1	1,528	1,528	7
4 0 0	–	2,476	–	5 3 3	1,510	1,510	3
3 2 2, 4 1 0	2,402	2,402	15	6 2 2	–	1,493	–
3 3 0, 4 1 1	–	2,334	–	5 4 2, 6 3 0	1,476	1,476	12
3 3 1	2,272	2,272	10	6 3 1	1,460	1,460	7
4 2 0	2,215	2,215	7	4 4 4	1,430	1,430	3
4 2 1	2,161	2,161	5	6 3 2	–	1,415	–
3 3 2	2,111	2,112	7				
4 2 2	2,021	2,022	12				
4 3 0	–	1,981	–				
4 3 1, 5 1 0	1,943	1,942	20				
3 3 3, 5 1 1	–	1,906					

Des résultats obtenus pour des sels appartenant aussi bien à la classe des sulfates [3] ou celle des fluoroberyrillates [4] qu'à celles des silicates [5] ou des monophosphates connus, il ressort, de manière très générale, que la structure langbéinite paraît exister dans les composés $M_4(XY_4)_3$ lorsque, pour trois anions tétraédriques MY_4, l'électroneutralité de l'édifice est assurée par deux « gros » cations et deux « petits » cations.

La première famille retenue dans cette étude a pour formule chimique $M^I_2M^{III}Ti(PO_4)_3$. La méthode de préparation est une adaptation du mode opératoire par réaction thermique décrite antérieurement (2) : chauffage en creuset de platine, à 250°C pendant 3 h puis à 1 000°C pendant une vingtaine d'heures, de mélanges d'oxydes ou de carbonates métalliques et d'hydrogénophosphate diammonique pris en proportions stœchiométriques

$$2\,M^I_2CO_3 + M^{III}_2O_3 + 2\,TiO_2 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,M^I_2M^{III}Ti(PO_4)_3 + 2\,CO_2 + 12\,NH_3 + 9\,H_2O.$$

Les composés $M^I_2M^{III}Ti(PO_4)_3$ correspondant à $M^I = K, Rb, Tl$; $M^{III} = Cr, Fe$, ont pu être préparés. Leurs diffractogrammes de poudre, d'allure semblable, montrent l'isotypie existant entre eux; ils s'indexent dans une maille cubique de type langbéinite (groupe d'espace : $P2_13$; $Z = 4$). Le dépouillement du diagramme de $Rb_2CrTi(PO_4)_3$ est donné dans le tableau I à titre d'exemple. Nous avons groupé dans le tableau II les valeurs des paramètres des mailles, après affinement des résultats expérimentaux.

TABLEAU II

Paramètres cristallins des composés $M^I_2M^{III}Ti(PO_4)_3$

$P2_13 - Z = 4$

	a (Å)	v (Å³)		a (Å)	v (Å³)
$K_2CrTi(PO_4)_3$	9,798	940	$K_2FeTi(PO_4)_3$	9,831	950
$Rb_2CrTi(PO_4)_3$	9,870	962	$Rb_2FeTi(PO_4)_3$	9,904	971
$Tl_2CrTi(PO_4)_3$	9,838	952	$Tl_2FeTi(PO_4)_3$	9,861	959
σ	± 0,003	± 1	σ	± 0,003	± 1

La seconde famille envisagée répond à la formule chimique $Ba_2M^{II}M^{III}(PO_4)_3$. La méthode de synthèse de ces composés est semblable à celle utilisée pour préparer les composés précédents

$$4\,BaCO_3 + 2\,M^{II}CO_3 + M^{III}_2O_3 + 6\,(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,Ba_2M^{II}M^{III}(PO_4)_3 + 6\,CO_2 + 12\,NH_3 + 9\,H_2O.$$

Les sels obtenus correspondent à $M^{II} = Mg, Mn, Co, Ni$ et $M^{III} = Cr, Fe$; ils sont isotypes; leurs diffractogrammes de poudre sont très proches les uns des autres; ils présentent en outre une ressemblance très remarquable avec les diffractogrammes des autres composés connus de type langbéinite. Comme exemple, nous donnons dans le tableau III, le dépouillement du diagramme de $Ba_2NiCr(PO_4)_3$. Les valeurs affinées des paramètres des mailles sont rassemblées dans le tableau IV.

Une troisième famille enfin, représentée par la formule chimique $K_2M^{II}M^V(PO_4)_3$, semblait *a priori* susceptible de posséder les mêmes propriétés structurales, mais les divers essais de préparation, effectués selon le mode opératoire précédent, se sont jusqu'ici soldés par un échec; aucun des échantillons obtenus pour $M^{II} = Mg, Mn, Co$ et $M^V = Sb, Ta$, ne semble posséder la structure-type langbéinite.

TABLEAU III

Diffractogramme de poudre de $Ba_2NiCr(PO_4)_3$

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0
1 1 0	–	6,976	–
1 1 1	5,692	5,695	7
2 0 0	–	4,933	–
2 1 0	–	4,412	–
2 1 1	4,026	4,027	10
2 2 0	3,487	3,488	10
2 2 1	3,287	3,288	5
3 1 0	3,120	3,120	100
3 1 1	2,973	2,974	20
2 2 2	–	2,848	–
3 2 0	2,736	2,736	15
3 2 1	2,636	2,637	45
4 0 0	–	2,466	–
3 2 2 / 4 1 0	2,393	2,393	25
3 3 0 / 4 1 1	–	2,325	–
3 3 1	2,262	2,263	5
4 2 0	–	2,206	–
4 2 1	2152	2,153	7
3 3 2	2,104	2,103	5
4 2 2	2,014	2,014	12
4 3 0	1,972	1,973	3
4 3 1 / 5 1 0	1,935	1,935	30
3 3 3 / 5 1 1	1,898	1,899	5

h k l	d_{obs}	d_{cal}	I/I_0
4 3 2 / 5 2 0	1,832	1,832	5
5 2 1	1,800	1,801	3
4 4 0	–	1,744	–
4 4 1 / 5 2 2	1,717	1,717	7
4 3 3 / 5 3 0	–	1,692	–
5 3 1	1,668	1,668	3
4 4 2 / 6 0 0	–	1,644	–
6 1 0	1,621	1,622	5
5 3 2 / 6 1 1	1,600	1,600	12
6 2 0	1,560	1,560	5
4 4 3 / 5 4 0 / 6 2 1	1,540	1,541	7
5 4 1	1,522	1,522	7
5 3 3	–	1,505	–
6 2 2	1,487	1,487	5
5 4 2 / 6 3 0	1,470	1,470	7
6 3 1	1,454	1,454	2
4 4 4	1,423	1,424	3
6 3 2	1,409	1,409	2

TABLEAU IV

Paramètres cristallins des composés $Ba_2M^{II}Cr(PO_4)_3$

$P2_13 - Z = 4$

	a (Å)	v (Å^3)		*a* (Å)	v (Å^3)
$Ba_2MgCr(PO_4)_3$	9,888	967	$Ba_2MgFe(PO_4)_3$	9,933	980
$Ba_2MnCr(PO_4)_3$	9,976	993	$Ba_2MnFe(PO_4)_3$	10,014	1 004
$Ba_2CoCr(PO_4)_3$	9,898	970	$Ba_2CoFe(PO_4)_3$	9,948	984
$Ba_2NiCr(PO_4)_3$	9,864	960	$Ba_2NiFe(PO_4)_3$	9,914	974
σ	± 0,003	± 1	σ	± 0,003	± 1

(*) Remise le 19 juin 1978 et retournée à l'imprimerie en juin 1979.

[1] A. BOUDJADA et R. PERRET, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 41.
[2] R. MASSE, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 405.
[3] G. GATTOW et J. ZEMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1958, p. 233.
[4] S. ALEONARD et Y. LE FUR, *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 90, 1967, p. 168; M. GENTY, Y. LE FUR et S. ALEONARD, *ibid.*, 91, 1968, p. 237; Y. LE FUR et S. ALEONARD, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 601.
[5] R. MASSE et A. DURIF, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1029.

Laboratoire de Chimie des matériaux, Institut de Chimie, Université de Constantine, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la triméthylamine sur quelques chlorures d'acides disubstitués du phosphore tétracoordiné. Phosphotriméthylammoniums, nouveaux agents de phosphorylation.* Note (*) de **Laurent Heau, Pierre-Étienne Chabrier, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier,** présentée par Henri Normant.

Les auteurs décrivent de nouveaux « phosphoammoniums » obtenus par action de la triméthylamine en excès sur les chlorures d'acides disubstitués du phosphore tétracoordiné en milieu anhydre. Ils mettent en évidence les propriétés « phosphorylantes » de ces « phosphotriméthylammoniums » en les combinant aux amines (phosphoramides) et aux dérivés monosubstitués des acides du phosphore tétracoordiné (anhydrides).

Authors describe new « phosphoammoniums » obtained by action of trimethylamine in excess on the disubstituted acid chlorids of the tetracoordinated phosphorus, in anhydrous conditions. They demonstrate the phosphorylating properties of these phosphotrimethylammoniums by combination with amines (phosphoramides) and monosubstituted derivatives of the tetracoordinated phosphorous acids (anhydrides).

L'étude de l'action des amines tertiaires sur les chlorures d'acides dérivés du phosphore tétracoordiné a fait l'objet de nombreux travaux ([1], [2], [3]). Jusqu'ici, les résultats obtenus variaient largement selon la nature de l'amine tertiaire utilisée, selon celle du chlorure d'acide et selon les conditions opératoires choisies. Les produits de ces réactions étaient le plus souvent constitués par des mélanges difficiles à identifier et de ce fait sans usage en synthèse.

Cependant, certains d'entre nous ont décrit [4] le produit de condensation de la triméthylamine sur le chloro-2-oxo-2-dioxaphospholanne-1.3.2 (I) et montré son intérêt dans la phosphorylation sélective des amino-alcools. Plus récemment [5], nous avons décrit les « phosphoimidazoliums » (II) résultant de l'action d'un dérivé N-alcoylé de l'imidazole sur un chlorure d'acide disubstitué du phosphore tétracoordiné et montré l'intérêt de ces nouveaux agents de phosphorylation.

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}\text{-}CH_2CH_2O\text{-}\underset{\overset{\ominus}{O}\ \ O}{P}\text{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ Cl^{\ominus}$$

(I)

(II) : A-P(=O)(O$^{\ominus}$)-N$^{\oplus}$ (imidazolium, NR)

(II)

Dans cette Note, nous décrirons la préparation et quelques propriétés de nouveaux « phosphoammoniums » obtenus par action de la triméthylamine sur un chlorure d'acide du phosphore tétracoordiné.

PHOSPHOTRIMÉTHYLAMMONIUMS. — Si l'on fait réagir dans l'acétonitrile anhydre, en maintenant la température du milieu réactionnel au-dessous de 0°, une molécule de chlorure d'acide du type (III) et 2,5 molécules de triméthylamine, on obtient un précipité dont la vitesse de formation varie avec la nature de A. Ce précipité est constitué par le chlorure de tétraméthylammonium (IV). Après avoir chassé l'acétonitrile à l'abri de l'humidité, on obtient un résidu solide dont le spectre RMN dans $CDCl_3$ montre l'existence d'un doublet (9 protons : $\delta = 2{,}95.10^{-6}$, J = 6 Hz) caractéristique du groupement $P\text{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$.

L'équation suivante représente la réaction :

$$\mathrm{A(CH_3O)P(O)Cl} + 2\ \mathrm{N(CH_3)_3} \longrightarrow \mathrm{A{-}P(O)(O^{\ominus})\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3} + \mathrm{(CH_3)_4NCl}$$

(III) (V) (IV)

Il est vraisemblable que le « phosphotriméthylammonium » (V) se forme à partir des composés intermédiaires (VI) et (VII) :

$$\mathrm{A(CH_3O)P(O)Cl} + \mathrm{N(CH_3)_3} \longrightarrow \mathrm{A(CH_3O)P(O)\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3Cl^{\ominus}} + \mathrm{N(CH_3)_3} \longrightarrow$$

(VI)

$$\mathrm{A({(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{O}})P(O)\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ Cl^{\ominus}} \longrightarrow \mathrm{(V)} + \mathrm{(IV)}$$

(VII)

Propriétés. — Les « phosphotriméthylammoniums » (V) sont très sensibles à l'action de l'eau qui les transforme en dérivés monosubstitués (VIII). Toutefois, ils peuvent être conservés plus de 1 mois en solution dans l'acétonitrile anhydre sans altération sensible.

Ce sont d'excellents agents de phosphorylation dont nous avons plus spécialement étudié l'action sur les amines [formation de phosphoramides (IX)] et sur les dérivés monosubstitués d'acide du phosphore tétracoordiné [formation d'anhydrides (X)] :

$$\mathrm{A{-}P(O)(O^{\ominus})_2} \qquad \mathrm{A{-}P(O)(NR_1R_2)(O^{\ominus})} \qquad \mathrm{A{-}P(O)(ONa){-}O{-}P(O)(ONa){-}B}$$

(VIII) (IX) (X)

Pour obtenir par exemple l'anhydride (X) sous forme de sel de sodium, il suffit d'ajouter à une solution de phosphotriméthylammonium dans l'acétonitrile une quantité équimoléculaire d'un dérivé du type (XI) dissous dans l'acétonitrile en présence d'un excès de triméthylamine.

Après quelques heures de contact, on chasse le solvant et l'excès de triméthylamine sous vide et reprend le résidu par un léger excès de soude dans l'alcool éthylique. Le sel de sodium (X) précipite.

$$\mathrm{A{-}P(O)(R^{\ominus})\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3} + \mathrm{B{-}P(O)(O^{\ominus})_2} \xrightarrow{\mathrm{N(CH_3)_3}} \mathrm{A{-}P(O)(\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3){-}O{-}P(O)(\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3){-}B} \xrightarrow{\mathrm{NaOH}} \mathrm{(X)}$$

(XI)

Les tableaux présentent quelques « phosphotriméthylammoniums » préparés (tableau I), quelques phosphoramides (tableau II) et quelques anhydrides P_1P_2 disubstitués (tableau III).

TABLEAU I

A	Y	Temps 1/2 réaction	A	Y	Temps 1/2 réaction
CH_3	O	10 minutes	$CH_3CH_2CH_2$	O	2 heures
CH_3O	O	instantané	$C_6H_5CH_2$	O	10 heures
CH_3O	S	instantané	morpholino (O⟨ ⟩N)	O	15 minutes

L'ordre de grandeur des temps de demi-réaction est donné à 0° pour une concentration initiale M/40 en chlorure d'acide et 2,5 M/40 en triméthylamine.

TABLEAU II

A	HNR_1R_2	Rdt %	A	HNR_1R_2	Rdt %
CH_3	$(CH_3)_2NH$	90	CH_3O	morpholine (O⟨ ⟩NH)	80
CH_3O	$(CH_3)_2NH$	85	CH_3O	$C_6H_5CH_2N(CH_3)H$	85

TABLEAU III

Y	A	B	Rdt %
O	CH_3	$CH_2{=}CH{-}CH_2$	80
O	CH_3	Cl_3C	65
O	CH_3	Cl_3CCH_2O	85
O	CH_3O	$ClCH_2$	90
S	CH_3O	Cl_3C	75
O	$CH_3CH_2CH_2$	C_6H_5	95
O	$C_6H_5CH_2$	$p{-}CH_3OC_6H_4O$	70
O	morpholino (O⟨ ⟩N)	C_6H_5	60

La structure et la pureté des composés des tableaux II et III ont été déterminées par RMN protonique, spectrographie infrarouge, chromatographie en couches minces et analyses élémentaires.

En résumé, les « phosphotriméthylammoniums » représentent une nouvelle classe d'agents de phosphorylation d'un accès facile venant s'ajouter, avec ses caractères propres, à la liste des agents de phosphorylation connus, liste toujours insuffisante par suite de l'intérêt des transformations rendues possibles et de la diversité des espèces chimiques intéressées.

(*) Remise le 28 mai 1979.

[1] C. M. Clark et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2023.
[2] J. Navech et J. P. Vives, *Comptes rendus*, 248, 1949, p. 1354.
[3] M. Revel, J. Navech et J. P. Vives, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2327.
[4] H. Zamarlik, N. T. Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1385.
[5] P. E. Chabrier, H. P. Nguyen, N. T. Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 379.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
centre Marcel-Delépine, C.N.R.S., D.R.E.T., 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Effet promoteur des ions Fe (II) sur la réaction d'oxydation de l'ion iodure par le peroxyde d'hydrogène.* Note (*) de **Étienne Piémont, Jean-Louis Leibenguth** et **Jean-Paul Schwing,** présentée par Gaston Charlot.

On montre que la cinétique d'oxydation de l'ion I^- en I_3^- par H_2O_2 en présence de Fe (II) obéit à l'équation de vitesse

$$[I_3^-] = C\,[\mathrm{Fe\ (II)}]_{anal}\,(1 - e^{-k_1' t}).$$

Cette relation permet d'envisager le dosage rapide de faibles concentrations en Fe (II) par spectrophotométrie à flux stoppé, en présence d'ions Fe (III).

The oxidation kinetics of I^- ions into I_3^- ions by H_2O_2 in the presence of Fe (II) are given by the following rate equation

$$I_3^- = C\,[Fe\ (II)]_{anal}\,(1 - e^{-k_1' t})$$

in which C and k_1' are constants for given experimental conditions. We suggest a mechanism which verifies this rate law.

On the basis of this relation, we could develop a fast analytical method for the determination of small concentrations of Fe (II) ions, in the presence of Fe (III) ions, by stopped-flow spectrophotometry.

Les méthodes cinétiques prennent une importance croissante en chimie analytique [1]. Nous avons étudié de ce point de vue l'effet exercé par les ions Ti (III) [2] et Fe (II) sur la cinétique d'oxydation de I^- par H_2O_2. La présente Note est consacrée à l'étude de l'effet des ions Fe (II) sur cette réaction.

La réaction « indicatrice » :

$$H_2O_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightarrow 2\,H_2O + I_2$$

peut être catalysée par un grand nombre de métaux (V, Cr, Zn, Mo, Hf, W, Th) qui interviennent par un changement alterné de leur degré d'oxydation au contact des réactifs de la réaction indicatrice [1].

Lorsqu'une espèce chimique accélère de façon transitoire une réaction indicatrice sans donner lieu à un effet catalytique, on dit qu'on a affaire à un « promoteur » [3] : c'est le cas de Fe (II) vis-à-vis de la réaction d'oxydation de I^- par H_2O_2.

En effet, bien que le potentiel normal de réduction du système Fe (II)/Fe (III) soit situé entre les potentiels normaux des systèmes I^-/I_3^- et H_2O/H_2O_2, la différence entre les potentiels normaux des systèmes Fe (II)/Fe (III) et I^-/I_3^- n'est pas suffisante pour conférer à Fe (II) un rôle de catalyseur, l'expérience montre qu'il y a simplement effet « promoteur ».

Nous avons suivi l'apparition de l'iode, présent dans les solutions d'étude sous forme I_3^-, par spectrophotométrie à flux stoppé à 300 nm. Le dispositif expérimental comportait un spectrophotomètre à flux stoppé « Durrum-Gibson » une mémoire numérique « Datalab » et une calculatrice « Olivetti P652 » avec ses périphériques, pour l'exploitation en ligne des données expérimentales ([2], [4]). La composition des solutions étudiées est indiquée dans la légende des figures 1 et 2.

La loi cinétique qui régit l'apparition de l'iode I_3^- en présence d'une concentration initiale en Fe (II) (variant de 10^{-5} à 10^{-4} M) est du premier ordre et est donnée par la relation

$$[I_3^-] = C\,[\mathrm{Fe\ (II)}]_{anal}\,(1 - e^{-k_1' t}) \tag{I}$$

dans laquelle :

— C représente une constante lorsque la composition du milieu réactionnel a été fixée;

— $[Fe(II)]_{anal}$ est la concentration analytique en Fe (II) au temps $t=0$;

— k'_1 est la constante apparente de vitesse de la réaction (1) du mécanisme que nous proposons ci-dessous.

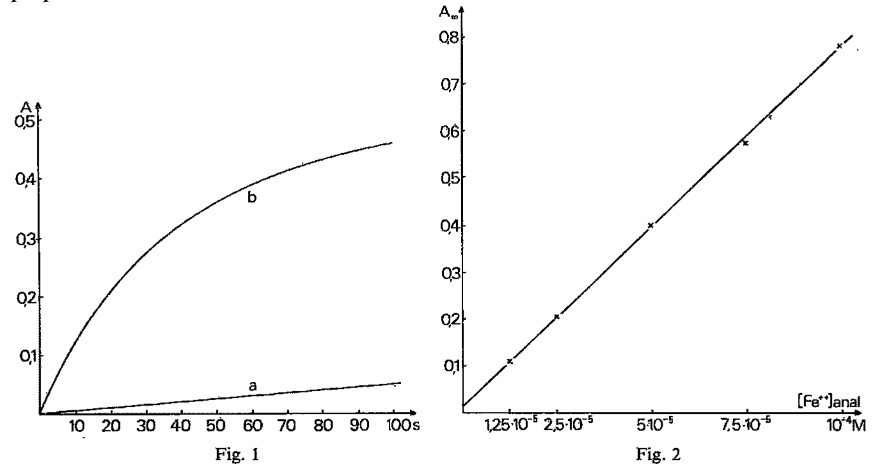


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbe cinétique représentant l'absorbance A du milieu réactionnel en fonction du temps. Conditions expérimentales après mélange :

$$[Fe(II)]_{anal} = 5.10^{-5} M, \quad [H_2O_2] = [I^-] = 10^{-3} M, \quad [HCl] = 0,08 M,$$

λ = 300 nm, trajet optique = 20 mm, température 25°C.

Fig. 2. — Droite représentant l'absorbance A à t_∞ en fonction de $[Fe(II)]_{anal}$. Conditions expérimentales après mélange :

$$[H_2O_2] = [I^-] = 10^{-3} M, \quad [HCl] = 0,08 M.$$

λ = 300 nm, trajet optique = 20 mm, température 25°C.

La figure 1 représente la variation de l'absorbance A du milieu réactionnel à 300 nm en absence de Fe (II) (courbe *a*) et en présence d'une concentration initiale en Fe (II) égale à 5.10^{-5} M (courbe *b*).

On démontre facilement l'équation (I) en appliquant l'approximation de Bodenstein (concentration très faible et quasi stationnaire en radicaux libres) au schéma réactionnel suivant :

(1)	$Fe(II)+H_2O_2$	→	$Fe(III)+OH^-+OH$,	$v_1=k_1\,[Fe(II)]\,[H_2O_2]$,
(2)	I^-+OH	→	$I+OH^-$,	$v_2=k_2\,[I^-]\,[OH]$,
(3)	Cl^-+OH	→	$Cl+OH^-$,	$v_3=k_3\,[Cl^-]\,[OH]$,
(4)	I^-+Cl	→	$I+Cl^-$,	$v_4=k_4\,[I^-]\,[Cl]$,
(5)	H_2O_2+OH	→	HO_2+H_2O,	$v_5=k_5\,[H_2O_2]\,[OH]$,
(6)	$H_2O_2+HO_2$	→	$OH+H_2O+O_2$,	$v_6=k_6\,[H_2O_2]\,[HO_2]$,
(7)	H_2O_2+Cl	→	$ClO+H_2O$,	$v_7=k_7\,[H_2O_2]\,[Cl]$.

La dernière réaction conduit au radical ClO dont la recombinaison (5) libérerait Cl_2 et O_2 selon

$$ClO + ClO \rightarrow Cl_2O_2,$$
$$Cl_2O_2 \rightarrow Cl_2 + O_2.$$

Les constantes apparentes de vitesse sont définies par les relations suivantes :

$$k'_1 = k_1\,[H_2O_2],\quad k'_2 = k_2\,[I^-],\quad k'_3 = k_3\,[Cl^-],\quad k'_4 = k_4\,[I^-],$$
$$k'_5 = k_5\,[H_2O_2],\quad k'_6 = k_6\,[H_2O_2]\quad \text{et}\quad k'_7 = k_7\,[H_2O_2].$$

La constante C de l'équation du premier ordre (I) s'écrit alors :

$$C = \frac{1}{k'_2 + k'_3}\left[k'_2 + k'_3\,\frac{k'_4}{k'_4 + k'_7}\right].$$

La constante apparente de vitesse k'_1 et l'absorbance finale A_∞ du milieu réactionnel résultant de la réaction promue par Fe (II) sont déterminées grâce à la méthode de Guggenheim [6], qui exploite le début de la courbe cinétique (courbe « *b* » de la figure 1). Le programme de calcul que nous utilisons permet de s'affranchir de l'influence de la dérive due à la réaction directe entre H_2O_2 et I^- (représentée par la courbe « *a* » de la figure 1).

La figure 2 représente le résultat du calcul de A_∞ pour une série de concentrations analytiques en Fe (II) allant de $1,25.10^{-5}$ M à 10^{-4} M. On constate bien que A_∞ est une fonction linéaire de la concentration initiale en Fe (II), ainsi que le prévoit la relation (I).

Compte tenu du fait que Fe (III) n'exerce pas d'effet catalytique décelable sur la réaction indicatrice dans les conditions expérimentales que nous avons retenues, on dispose ainsi d'une méthode cinétique permettant de doser très rapidement Fe (II) en présence de Fe (III). Notons cependant que l'utilisation de méthodes cinétiques en chimie analytique nécessite un contrôle rigoureux des conditions expérimentales (température, concentrations) et un examen approfondi des interférences possibles dans tous les cas d'application pratique.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] A. M. GARY et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 657.
[2] E. PIEMONT, J. L. LEIBENGUTH et J. P. SCHWING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, acceptée sous le n° B/79/061.
[3] V. V. S. ESWARA-DUTT et H. A. MOTTOLA, *Anal. Chem.*, 46, 1974, p. 1090.
[4] E. PIEMONT, *Détermination du molybdène, du titane et du fer par des méthodes cinétiques rapides* (*Thèse de doctorat d'état*, 17 mars 1976, Université Louis-Pasteur, Strasbourg).
[5] GMELINS, *Handbuch der anorganischen Chemie, Chlor*, B-2, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
[6] E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.*, 2, 1926, p. 538.

Laboratoire de Chimie physique et Électrochimie, E.R.A. 166,
B.P. n° 296/R8, 67008 *Strasbourg Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation spécifique des β-hydroxyséléniures en cétones α, β-éthyléniques et dérivés carbonylés α-séléniés.* Note (*) de **Jean Lucchetti** et **Alain Krief**, présentée par Marc Julia.

Les β-hydroxyséléniures sont oxydés sélectivement en cétones α,β-éthyléniques par action de l'acide chromique sur l'alcoolate de lithium ou en dérivés carbonylés α-séléniés par action du N-chlorosuccinimide/diméthylsulfure en présence de triéthylamine.

β-hydroxyselenides are selectively oxidized to α-enones by Jones' reagent onto the corresponding lithium alcoholate or in α seleno carbonyl compounds when reacted with N-chlorosuccinimide/dimethylsulfide in the presence of triethylamine.

Nous présentons dans cette Note nos résultats préliminaires sur l'oxydation spécifique des β-hydroxyséléniures [1] **1**. Ces dérivés sont facilement accessibles à partir d'oléfines [2], d'époxydes [3], ou de deux dérivés carbonylés [4] et ont déjà été spécifiquement oxydés en alcools allyliques [5] **3** (schéma I) :

$$\underset{\mathbf{1}}{R_1CH_2-\underset{SeR}{CH}-\underset{OH}{CHR_2}} \xrightarrow{[O]} \underset{\mathbf{2}}{\left[R_1CH_2-\underset{O-SeR}{CH}-\underset{OH}{CHR_2}\right]} \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{R_1CH=CH-\underset{OH}{CHR_2}}$$

Les β-hydroxyséléniures sont facilement oxydés en α-énones **7** par réaction d'un excès de réactif de Jones [6] sur l'alcoolate lithié **6** [THF; $CrO_3-H_2SO_4$ (8 eq); 60°-0,5 h]. Cette transformation n'a pas lieu si l'alcool **1** est substitué à l'alcoolate **6**.

Nous avons tiré partie de cette réaction pour présenter une nouvelle synthèse régiospécifique de cétones α, β-éthyléniques à partir de deux dérivés carbonylés [7] (schéma II) :

$$\underset{\mathbf{4}}{R_1CH_2-\underset{C_6H_5Se}{CHLi}} + \underset{\mathbf{5}}{C_6H_{13}CHO} \xrightarrow{THF} \underset{\mathbf{6}}{\left[R_1CH_2-\underset{C_6H_5Se}{CH}-\underset{OLi}{CHC_6H_{13}}\right]} \xrightarrow{CrO_3/H_2SO_4} \underset{\mathbf{7}}{R_1CH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_{13}}$$

R_1 : $C_{10}H_{21}$ 45 %
R_1 : C_6H_{13} 40 %

L'oxydation spécifique de la fonction alcool de **1** qui conduit aux α-sélénoaldéhydes ou cétones ([8], [9]) **9** s'est avérée particulièrement délicate [10], à cause de l'oxydation aisée du sélénium [11]. Néanmoins le réactif de Corey-Kim [12] [N-chlorosuccinimide (NClS)/diméthylsulfure/triéthylamine dans le toluène ou le chlorure de méthylène] permet la transformation souhaitée (schéma III) :

$$\underset{\mathbf{1}}{R_1-\underset{RSe}{CH}-\underset{OH}{CH}-R_2} \xrightarrow{NClS/(CH_3)_2S} \underset{\mathbf{8}}{\left[R_1-\underset{RSe}{CH}-\overset{R_2}{\underset{O-\overset{+}{S}(CH_3)_2}{C}}-H \quad X^-\right]} \xrightarrow{Et_3N} \underset{\mathbf{9}}{R_1\underset{RSe}{CH}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2}$$

R	R_1	R_2	Rdt	Solvant	Temps (h)
CH_3.......	H	$C_{10}H_{21}$	50	φ CH_3	2,5
CH_3........	$C_{10}H_{21}$	H	45	φ CH_3	2,5
CH_3.......	$C_{10}H_{21}$	C_6H_{13}	78	φ CH_3	6
CH_3.......	$C_{10}H_{21}$	H	53	CH_2Cl_2	4
CH_3.......	C_6H_{13}	C_6H_{13}	52	φ CH_3	6
C_6H_5.......	$C_{10}H_{21}$	C_6H_{13}	70	φ CH_3	4
C_6H_5.......	H	C_6H_{13}	60	CH_2Cl_2	4

Dans la plupart des cas, on récupère à coté du dérivé carbonylé α-sélénié, du β-hydroxyséléniure de départ **1** (10-30 %) et de petites quantités d'oléfine **11** (5-10 %). Cette dernière transformation est directement liée à nos travaux antérieurs [13] qui montrent la facilité de déplacement intramoléculaire du groupement hydroxyle après activation (schéma IV) :

[R_1CH — CHR_2 ; RSe ; O ; $CH_3\overset{+}{S}CH_3$ Cl^-] **8** ——→ [R_1CH — CHR_2 ; $\overset{+}{Se}$; R ; Cl^-] ——→ $R_1CH = CHR_2$ + DMSO

11

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — (A) *Synthèse de la méthylséléno-8 tétradécanone-7.* — Le méthylséléno-8 tétradécanol-7 (308 mg, 10^{-3} mole) dans le toluène (1,5 cm^3) est additionné à − 23° à une suspension de NClS (390 mg, 3.10^{-3} mole)/diméthylsulfure (210 mg, 3.10^{-3} mole) préformée [12] dans le toluène (1 cm^3). La suspension est agitée 6 h à cette température, puis la triethylamine (310 mg, 3.10^{-3} mole) est ajoutée. On porte ensuite à température ambiante avant hydrolyse par NH_4Cl aqueux et extraction à l'éther. Le milieu brut est purifié par chromatographie sur plaque [SiO_2, 2 mm; élution par l'éther/pentane : 10/90, R_f : 0,83]. On isole 160 mg, 52 % de la cétone α-sélénié.

(B) *Synthèse de l'octadécène-8 one-7.* — *n*-BuLi (10^{-3} mole) dans l'hexane est additionné sur une solution de *bis* (phénylséléno)-1,1 décane dans le THF (2 cm^3) maintenue à − 78°. Après 0,1 h, on additionne à cette température l'heptanal (114 mg, 10^{-3} mole); on laisse revenir à température ambiante avant d'additionner le réactif de Jones [1 cm^3 : $CrO_3/H_2SO_4/H_2O$ (260 mg/0,230 ml/0,720 ml)]. On porte à reflux 0,5 h avant la neutralisation et l'extraction à l'éther. Le milieu brut réactionnel est ensuite purifié par chromatographie sur plaque [SiO_2, 2 mm; élution par le pentane/éther 90/10, R_f : 0,29]. On isole 120 mg, 45 % d'α-énone.

L'I.R.S.I.A. (Belgique) a accordé une Bourse à Jean Lucchetti.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] Ce travail a déjà été présenté par A. KRIEF au *Fourth Symposium in Organic Synthesis*, Oxford, juin 1977 et au *Symposium on Selenium and Silicium*, de l'American Chemical Society, Baltimore, avril 1978.

[2] J. N. DENIS, J. VICENS et A. KRIEF, *Tetrah. Letters*, (sous presse et références citées).

[3] (*a*) K. B. SHARPLESS et R. F. LAUER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 2697; (*b*) J. RÉMION, W. DUMONT et A. KRIEF, *Tetrah. Letters*, 1976, p. 1385.

[4] (*a*) D. VAN ENDE, W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Ed. Int.*, 14, 1975, p. 700; (*b*) W. DUMONT, P. BAYET et A. KRIEF, *Angew. Chem. Ed. Int.*, 13, 1974, p. 804; (*c*) D. SEEBACH et A. K. BECK, *Angew. Chem. Ed. Int.*, 13, 1974, p. 806.

[5] (*a*) D. L. J. CLIVE, *Tetrahedron*, 34, 1978, p. 1049; (*b*) On peut citer parmi les oxydants utilisés avec succès à ces fins, H_2O_2; $NaIO_4$; O_3, $^1O_2$ (réf. [5 *c*]), tbu O_2H (réf. [5 *d*]); tbuO_2H/Alumine (réf. [5 *e*]); (*c*) L. HEVESI et A. KRIEF, *Angew. Chem. Ed. Int.*, 15, 1976, p. 381; (*d*) T. HORI et K. B. SHARPLESS, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 1689; (*e*) D. LABAR, W. DUMONT, L. HEVESI et A. KRIEF, *Tetrah. Letters*, 1978, p. 1145 et références citées.

[6] H. O. HOUSE, *Modern Synthetic Reactions*, A. Benjamin, chapitres 5-7, 1972.

[7] Le sélénoalkyllithium est directement dérivé d'un aldéhyde ou d'une cétone (réf. [4]).

[8] Dr M. Petrilska nous a informé qu'il a observé des résultats similaires : *Helv. Chim. Acta.* (sous presse).

[9] Pour d'autres synthèses de dérivés carbonylés α-séléniés : (*a*) J. N. DENIS, W. DUMONT et A. KRIEF, *Tetrah. Letters*, 1976, p. 453 et références citées; (*b*) G. H. POSNER et M. J. CHAPDELAINE, *Tetrah. Letters*, 1977, p. 3227; (*c*) I. KUWAJIMA et M. SHIMIZU. *Tetrah. Letters*, 1978, p. 1277; (*d*) S. RAUCHER, *Tetrah. Letters*, 1978, p. 2261.

[10] De nombreux réactifs connus pour leur capacité à oxyder les alcools se sont avérés inefficaces pour la transformation désirée en particulier : $KMnO_4$ [6], DMSO/dicyclohexylcarbodiimide [10 *a*], CrO_3 (pyridine) [10 *b*], CrO_3 (HCl/pyridine) [10 *c*] qui conduisent à un mélange de produits non identifiés et MnO_2 [6] ou $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ [6] qui se sont révélés inactifs. (*a*) K. E. PFITZNER et J. G. MOFFATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5670; (*b*) J. C. COLLINS, W. W. HESS et F. J. FRANCK, *Tetrah. Letters*, 1968, p. 3363; (*c*) E. J. COREY et J. W. SUGGS, *Tetrah. Letters*, 1975, p. 2647.

[11] Il a par exemple été décrit que l'ozone oxydait spécifiquement le sélénium d'un séléniure possédant une double liaison C = C : H. J. REICH et S. K. SHAH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 3250.

[12] E. J. COREY et C. U. KIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7586.

[13] J. REMION et A. KRIEF, *Tetrah. Letters*, 1976, p. 3743 et références citées.

Facultés universitaires de Namur,
Département de Chimie, rue de Bruxelles, 61, B 5000, *Namur, Belgique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation par catalyse homogène de produits furanniques substitués à partir de glycols α-acétyléniques.* Note (*) de **Stanislas Galaj, Yvette Guichon** et **Yves-Louis Pascal,** présentée par Henri Normant.

Par chauffage à 150°C en présence de $PdCl_2(PPh_3)_2$, les glycols α-acétyléniques

$$R-C\equiv C-CHOH-CHOH-R'$$

se cyclisent en produits furanniques substitués en 2 par R et en 5 par R'.

$PdCl_2(PPh_3)_2$ *catalyzes at* 150°C *the transformation of α-acetylenic glycols*

$$R-C\equiv C-CHOH-CHOH-R'$$

into furans substituted by R *and* R' *at the positions* 2 *and* 5.

Le chauffage vers 150°C pendant 2 h de solutions de 10 g de glycol α-acétylénique **1** dans 500 cm³ de diméthylformamide et en présence de 100 mg de dichloro-bis (triphénylphosphine) palladium (II) dissous, conduit sélectivement à des composés furanniques **2** substitués en 2 et 5 :

$$\underset{\mathbf{1}}{RC\equiv C-CHOH-CHOH-R'} \xrightarrow{PdCl(PPh_3)_2} \underset{\mathbf{2}}{R\text{-furanne-}R'}$$

Les résultats sont consignés dans le tableau. Seuls les alcynes vrais sont polymérisés rapidement, ce qui est une propriété connue [1] de ces composés en présence de complexes du palladium.

TABLEAU

R'	R	Rdt (%) en 2	R'	R	Rdt (%) en 2
Ph............	H	5 (*a*), polymères	$HC\equiv C-$......	H	0, polymères
Ph............	CH_3	90	$CH_3-C\equiv C-$..	CH_3	30
Ph............	Et	55	$Et-C\equiv C-$....	Et	90

Rendement (%) de la transformation en composé furannique **2** d'un glycol

$$R'-CHOH-CHOH-C\equiv C-R$$

par chauffage à 150° pendant 2 h dans le DMF et en présence de $PdCl_2(PPh_3)_2$.

(*a*) réalisé en absence de solvant, sous 0,05 Torr, en 15 nm. Dans le DMF, il y a polymérisation totale.

La réaction est intéressante en synthèse car elle ne conduit qu'à un seul produit de transformation, facile à séparer du glycol n'ayant pas réagi. D'autre part, les composés **2**, particulièrement ceux avec un substituant R' acétylénique, ne sont pas toujours d'un accès commode par d'autres voies.

Cette réaction de cyclisation des glycols **1** est à rapprocher de l'action des bases à chaud sur des diols acétyléniques et qui aboutit à des produits dihydrofuranniques hydroxylés en 3, ou encore de l'action du chlorure mercurique [3] et du chlorure cuivreux [4]. Mais avec le complexe $PdCl_2(PPh_3)_2$, la réaction est rapide, sélective et a lieu même lorsque R' est acétylénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les glycols **1** sont aisément préparés par hydrodimérisation chimique des adéhydes $R-C\equiv C-CHO$ et $R'-CHO$ par le zinc et l'acide acétique, à 0°C et en présence de sels de chrome (III) pour éviter la semihydrogénation de la triple liaison [5]. Les glycols symétriques $R-C\equiv C-CHOH-CHOH-C\equiv C-R$ sont facilement obtenus purs sous la forme méso cristallisée avec des rendements de 50 à 60 % (pour R = H, F 104,5°; R = CH_3 : F 116°; R = Et : F 101°). Les glycols mixtes $R-C\equiv C-CHOH-CHOH-Ph$ sont des mélanges à peu près équimoléculaires des diastéréoisomères *érythro* et *thréo:* ils sont souvent souillés par des glycols éthyléniques, $R-CH=CH-CHOH-CHOH-Ph$ **3**. Les glycols **1** peuvent être purifiés par passage par leurs dioxolannes ([6], [7]). Une méthode commode consiste à traiter à reflux le mélange des glycols **1** et **3** par de l'acétone en présence de silicagel anhydre ajouté par portions : **3** est transformé beaucoup plus rapidement en dioxolanne volatil et **1** non transformé est alors obtenu par simple distillation. Le fait d'avoir des rendements supérieurs à 50 % pour la réaction **1** → **2**, montre que les deux diastéréoisomères sont transformés.

Les aldéhydes $R-C\equiv C-CHO$ ont été obtenus par oxydation chromique des alcools correspondants. Ceux-ci ont été préparés par alkylation avec un bromure d'alkyle de l'alcool propargylique préalablement transformé en acétylure de lithium dans l'ammoniac liquide [8].

Description des produits **2** *obtenus.* — Les dérivés phénylés sont connus [9]. Nous décrivons seulement les spectres de RMN non publiés (déplacements chimiques en parties par million, constantes de couplage en hertz, abréviations : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet) :

— propynyl-2 méthyl-5 furanne :

spectre protonique : $\delta_{H_3} = 6{,}29$ (d, $J_{34} = 3{,}0$), $\delta_{H_4} = 5{,}88$ (m, $J_{4\text{-}Me} = 1{,}0$) $\delta_{Me\text{-}5} = 2{,}20$ (d), $\delta_{Me\text{-}C\equiv} = 1{,}98$ (s);

spectre ^{13}C : carbones du cycle furannique : $\delta_{C_2} = 135{,}77$, $\delta_{C_3} = 106{,}50$, $\delta_{C_4} = 114{,}53$, $\delta_{C_5} = 152{,}38$;

méthyles : lié au cycle : $\delta = 13{,}69$; lié à la triple liaison : $\delta = 4{,}37$;

carbones sp : lié au cycle : $\delta = 89{,}53$; lié au méthyle : $\delta = 70{,}52$;

— butynyl-2 éthyl-5 furanne :

spectre protonique : $\delta_{H_3} = 6{,}35$ (d, $J_{34} = 3{,}4$), $\delta_{H_4} = 5{,}88$ (m, $J_{H\text{-}CH_2} = 1{,}0$), éthyle en 5 : $\delta_{CH_2} = 2{,}57$ (q, J = 7,5), $\delta_{Me} = 1{,}17$ (t); éthyle sur la triple liaison : $\delta_{CH_2} = 2{,}40$ (q, J = 7,4), $\delta_{Me} = 1{,}17$ (t);

spectre ^{13}C : carbones du cycle : $\delta_{C_2} = 130{,}04$, $\delta_{C_3} = 105{,}23$, $\delta_{C_4} = 114{,}65$, $\delta_{C_5} = 158{,}39$;

éthyles : lié au cycle : $\delta_{Me} = 13{,}65$, $\delta_{CH_2} = 21{,}66$; lié à la triple liaison : $\delta_{Me} = 12{,}11$, $\delta_{CH_2} = 13{,}29$;

carbones sp : lié au cycle : $\delta = 95{,}35$; lié à CH_2 : $\delta = 70{,}96$;

— phényl-2 éthyl-5 furanne :

spectre protonique : $\delta_{H_3} = 6{,}47$ (d, $J_{34} = 3{,}2$), $\delta_{H_4} = 5{,}98$ (m, $J_{4\text{-}CH_2} = 1{,}0$), $\delta_{CH_2} = 2{,}65$ (d déboublé), $\delta_{Me} = 1{,}18$ (t, J = 7,4), $\delta_{Ph} = 7{,}1$ à 7,8 (m).

(*) Remise le 18 juin 1979.

[1] F. R. HARTLEY, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 799; E. O. GREAVES, C. J. L. LOCK et P. M. MAITLIS, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3879; P. M. MAITLIS, *Pure Appl. Chem.*, 30, 1972, p. 427.

[2] S. HOLAND, F. MERCIER, N. LE GOFF et R. EPSZTEIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4357.

[3] E. D. VENUS-DANILOVA et V. M. ALBITSKAYA, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 22, 1952, p. 879, 1611; L. A. PAVLOVA, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 25, 1955, p. 1471; A. FABRYCY et Z. WICKERT, *Roczniki Chem.*, 42, 1968, p. 35.

[4] F. Y. PERVEEV et L. N. SHIL'NIKOVA, *Zh. Org. Khim.*, 8, 1972, p. 2240.

[5] S. GALAJ et Y. L. PASCAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3979.

[6] J. CHUCHE, G. DANA et M. R. MONOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.

[7] R. EPSZTEIN, S. HOLAND et I. MARSZAK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4175.

[8] J. A. GAUTHIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1368; M. DUCHON D'ENGENIÈRES, M. MIOCQUE et J. A. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2471, 2477, 2480, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 201.

[9] J. P. GIRAULT, P. SCRIBE et G. DANA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1760; G. DANA, O. CONVERT, J. P. GIRAULT et E. MULLIEZ, *Canad. J. Chem.*, 54, 1976, p. 1827.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Bât. F, 4, *place Jussieu,* 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de l'acétylcholinestérase immobilisée par les ions fluorure.* Note (*) de **Jacques Beaux** et **Canh Tran-Minh,** présentée par Gaston Charlot.

On étudie le comportement de l'acétylcholinestérase (AChE) immobilisée en présence des ions fluorure. L'activité de l'enzyme est suivie au moyen d'une électrode sur laquelle est greffée l'AChE. On met en évidence la réversibilité de l'inhibition et l'influence de la concentration en inhibiteur.

The behavior of immobilized acetylcholinesterase (AChE) in the presence of fluoride ions has been studied. Enzyme activity was followed by means of an AChE bound electrode. The reversibility of inhibition and the effect of inhibitor concentration were pointed out.

L'action des composés inhibiteurs sur les enzymes a été souvent étudiée en phase soluble et couramment suivie en utilisant la représentation de Lineweaverburk [1] dérivée de la relation de Michaelis-Menten.

Cependant, ces méthodes n'offrent pas une bonne précision compte tenu, en particulier, de la distribution des points expérimentaux. D'autre part, les enzymes en solution ne se prêtent pas facilement aux études de réversibilité de l'interaction enzyme-inhibiteur car il est souvent nécessaire de faire une dialyse avec des pertes d'activité enzymatique.

Cette étude a donc pour but d'étudier les phénomènes d'inhibition au moyen des enzymes immobilisées sur membranes protéiques et de déterminer leur activité en présence des inhibiteurs grâce aux électrodes placées directement au contact de ces membranes. Nous choisissons comme exemple le système acétycholinestérase (AChE) : E.C. 3.1.1.7 inhibée par les ions fluorure.

Réalisation des membranes enzymatiques fixées sur électrodes. — Les membranes contenant l'enzyme immobilisée sont greffées sur les électrodes selon une méthode analogue à celle déjà décrite [2].

On prépare d'abord une solution d'acétylcholinestérase par dissolution de 100 unités d'enzyme (Sigma, type VI.S contenant 510 unités par milligramme) dans 100 µl d'albumine humaine (pH 8,5) provenant du Centre de Transfusion sanguine de Lyon.

On dépose ensuite 10 µl de cette solution sur la surface d'une électrode de pH puis on y ajoute 15 µl d'une solution d'acide glutarique à 2,5 % ramené à pH 8,5. On laisse réticuler l'enzyme pendant 10 mn et on lave l'électrode enzymatique à l'eau distillée pendant quelques minutes. Elle est ensuite prête à l'emploi.

Pour les mesures de l'activité de l'AChE, l'électrode est reliée à un enregistreur « Tacussel » muni d'un tiroir électrométrique « TVED ». La valeur du potentiel donné par l'électrode est traduite en concentration $[P]^e$ d'acide acétique produit par la réaction enzymatique à l'interface membrane-électrode. Cette conversion s'effectue au moyen de la courbe de neutralisation du tampon phosphate par l'acide acétique. La concentration $[P]^e$ définira donc l'activité de la membrane enzymatique.

De manière analogue, lorsque l'enzyme se trouve en présence d'un inhibiteur, on peut définir le pourcentage d'inhibition I % par la relation suivante :

$$I\,\% = \left(1 - \frac{[P]_I^e}{[P]_0^e}\right) \times 100,$$

où $[P]_0^e$ et $[P]_I^e$ représentent les concentrations du produit de la réaction en l'absence et en présence d'inhibiteur pour une concentration en substrat identique.

Pendant la mesure, la tête de l'électrode baigne dans une solution de tampon phosphate (0,01 M; pH 7,0) et thermorégularisée à 25°C. Selon la concentration en acétylcholine d'une part et en fluorure d'autre part, l'état quasi stationnaire est obtenu au bout de 3 à 5 mn.

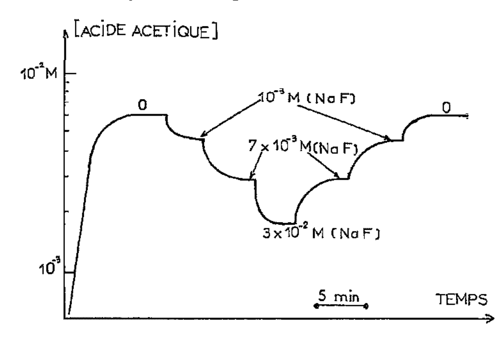


Fig. 1. — Évolution de la concentration $[P]^e$ en acide acétique au contact de l'électrode en fonction des différentes concentrations en ions fluorure dans l'acétylcholine à 10^{-2}M.

Résultats et discussion. — La réaction d'hydrolyse de l'acétylcholine par l'AChE libère l'acide acétique selon l'équation :

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-O-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + H_2O$$

$$\xrightarrow{AChE} H_3C-\overset{O^{\ominus}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}} + HO-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + H^{\oplus}.$$

La vitesse de réaction est suivie par mesure de la concentration en ions $H^{\oplus}$ formés au niveau de l'électrode. La cinétique de réaction est affectée par la présence des ions fluorure en solution.

Réversibilité de l'inhibition. — Lorsqu'une enzyme est immobilisée, la réversibilité de l'action d'un inhibiteur sur l'enzyme peut facilement être mise en évidence, en procédant de la manière suivante. On mesure l'activité de la membrane enzymatique avant l'inhibition en présence de l'inhibiteur puis en trempant la membrane de nouveau dans une solution ne contenant plus d'inhibiteur. La figure 1 montre la réponse de l'électrode revêtue de sa membrane enzymatique (traduite en concentration d'acide acétique libéré à l'interface membrane enzymatique-électrode) en présence des différentes concentrations en ions fluorure pour une même concentration de substrat égale à 10^{-2} M. La réversibilité est ainsi mise en évidence ainsi que la reproductibilité des mesures dans des conditions identiques, en particulier de concentrations en inhibiteur.

Influence du temps d'incubation. — Un temps d'incubation de l'enzyme jusqu'à 4 h dans une solution tampon phosphate (0,01 M; pH 7,0) contenant NaF (0,01 M), ne change pas l'état quasi stationnaire correspondant à l'activité de la membrane en présence des

ions fluorure. La figure 2 montre l'activité de la membrane vis-à-vis de l'acétylcholine (courbe A) puis après addition des ions fluorure (NaF 0,01 M) (courbe B). La courbe (C) correspond à cette activité pour une membrane d'AChE incubée dans une solution NaF (10^{-2} M) pendant 4 h.

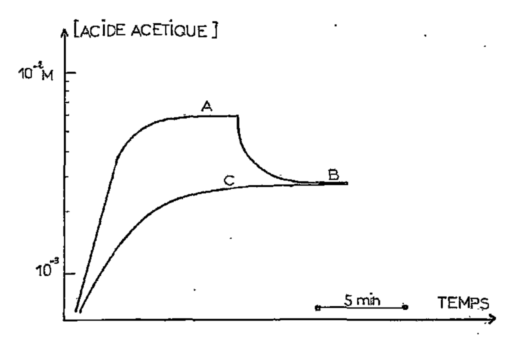


Fig. 2. — Évolution de la concentration $[P]^e$ en acide acétique au contact de l'électrode : courbe A, en présence d'acétylcholine (ACh) 10^{-2}M sans NaF; courbe B, en présence d'AChE à 10^{-2}M avec NaF à 10^{-2}M; courbe C, en présence de NaF à 10^{-2}M pendant 4 h puis addition d'ACh jusqu'à 10^{-2}M en acétylcholine.

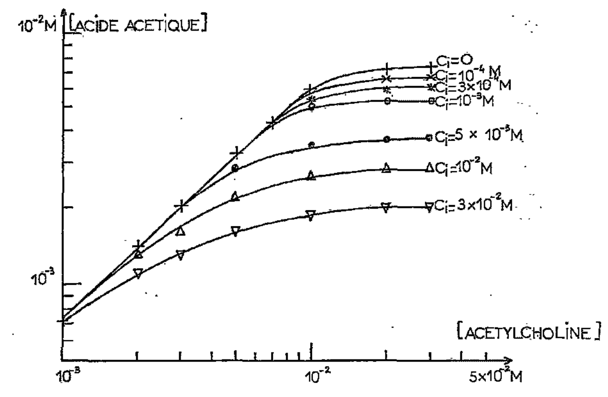


Fig. 3. — Variation de la concentration $[P]^e$ en acide acétique au contact de l'électrode en fonction de la concentration en acétylcholine (ACh) pour différentes concentrations C_i en inhibiteur (NaF).

Influence de la concentration en inhibiteur. — La variation de l'activité de la membrane d'AChE en fonction de la concentration en acétylcholine pour différentes concentrations en NaF est donnée par la figure 3. On peut voir que l'augmentation de la concentration en inhibiteur diminue la production d'acide acétique et par conséquent l'activité de l'enzyme. Les courbes obtenues ont un profil analogue aux courbes théoriques obtenues dans une publication antérieure relative à une inhibition incompétitive [3].

Une électrode de verre témoin, dont l'élément sensible est placé au sein de la solution, n'est pas affectée par la présence de NaF.

Variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration en acétylcholine. — Comme pour une inhibition incompétitive, l'inhibition de l'AChE par les ions fluorure doit dépendre de la concentration du substrat. Il est possible de le vérifier en représentant le

pourcentage d'inhibition I % en fonction des concentrations en ions fluorure pour différentes concentrations en substrat. La figure 4 montre que l'inhibition augmente avec la concentration en substrat pour une concentration en inhibiteur donnée.

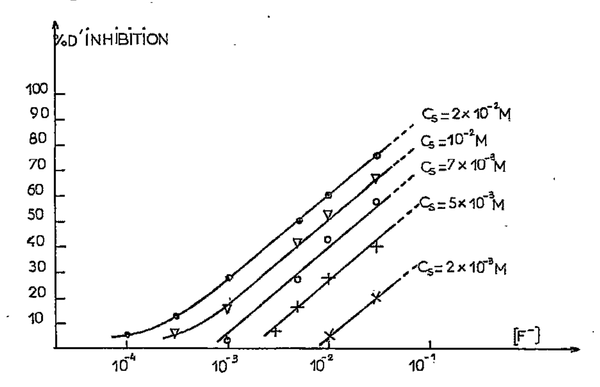


Fig. 4. — Influence de la concentration C_s en substrat (ACh) sur l'inhibition de l'acétylcholinestérase par les ions fluorure.

CONCLUSION. Le couplage des enzymes immobilisées et des électrodes de mesure constitue une méthode de choix pour l'étude de l'inhibition des systèmes enzymatiques. En effet, il permet de mettre en évidence rapidement la réversibilité et l'influence des différents paramètres de l'inhibition. Les résultats obtenus avec l'acétylcholinestérase inhibée par les ions fluorure montrent que l'inhibition est de type incompétitif (inhibition augmentant avec la concentration en substrat) en accord avec les prévisions théoriques [3] et les résultats de Cimasoni [4]. La méthode présente, en outre, l'avantage de connaître rapidement l'activité de la membrane enzymatique par mesure de la libération d'acide acétique *in situ* au niveau de la membrane enzymatique et non au sein de la solution contenant l'acétylcholine.

(*) Remise le 14 mai 1979 et acceptée, après révision, le 11 juin 1979.

[1] I. H. SEGEL, *Enzyme Kinetics*, J. Weley & Sons, New York, 1975.
[2] C. TRAN MINH, R. GUYONNET et J. BEAUX, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 115.
[3] C. TRAN MINH et J. BEAUX, *Anal. Chem.*, 51, (1), 1979, p. 91.
[4] G. CIMASONI, *Rev. Suisse Odonto-Stomatol.*, 79, 1969, p. 911.

École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
Équipe Enzymes et Biotechnologie,
158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de métaphosphates vitreux et cristallisés.* Note (*) de **Ali Al-Rikabi, Abdelkader Hammou** et **Jean-Louis Souquet**, présentée par Fernand Gallais.

On compare les conductivités électriques des métaphosphates de lithium, de sodium et d'argent, vitreux et cristallisés. Celles-ci dépendent de la température et les courbes représentatives en diagramme d'Arrhénius sont des droites. Pour les échantillons vitreux les énergies d'activation dépendent du cation : 0,52 eV ($AgPO_3$); 0,72 eV ($LiPO_3$); 0,82 eV ($NaPO_3$). Elles sont comparables aux énergies de migration cationique dans les halogénures de ces mêmes métaux. Pour les métaphosphates cristallisés, l'énergie d'activation est comparable à celle observée dans le domaine intrinsèque de ces mêmes halogénures.

The electrical conductivity of vitreous and crystallized metaphosphates of silver, lithium and sodium has been measured: when plotted as a function of temperature, the conductivity of each material follows a straight line on an Arrhenius diagram. The activation energies of the vitreous compounds depend upon the cation: values obtained are: 0.72 eV ($LiPO_3$), 0.52 eV ($AgPO_3$) and 0.82 eV ($NaPO_3$). These figures are comparable to the cationic migration energies of the respective halides of the same metals. For the crystallized metaphosphates, the activation energies are comparable to these observed in the intrinsic domain of the same halides.

Introduction. — Le présent travail a pour objet de comparer la conductivité cationique de verres minéraux de structure désordonnée à celle des cristaux ioniques. Dans ce but ont été synthétisés des métaphosphates d'argent, de lithium et de sodium, qui peuvent être obtenus soit sous forme de verres, soit cristallisés. Nous comparons ensuite les résultats obtenus sur ces matériaux à ceux antérieurement publiés sur les halogénures alcalins et d'argent.

Élaboration des échantillons. — Le métaphosphate d'argent synthétisé selon la méthode décrite par Bouillé [1] est fondu à 530°C pendant 3 h sous oxygène afin d'éviter la réduction de l'argent. Les verres obtenus par trempe à la température ambiante sont recuits à 80°C en-dessous de la température de transition vitreuse (Tg = 150°C) pendant 14 h afin d'éliminer les tensions dues à la trempe. Les échantillons cristallisés sont obtenus par deux frittages à 400°C de métaphosphate d'argent cristallisé de deux provenances différentes (échantillon A et B).

Le métaphosphate de lithium, $LiPO_3$ est synthétisé par la méthode de Henri [2]. La poudre obtenue est fondue à 800°C pendant 20 mn et le métaphosphate liquide trempé à température ambiante. Comme précédemment les verres sont recuits à une température inférieure à la température de transition vitreuse (Tg = 340°C). Les échantillons de métaphosphate de lithium cristallisés sont obtenus par cristallisation des échantillons précédemment obtenus à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Cette cristallisation s'accompagne d'une importante augmentation de résistivité électrique. Nous avons considéré que la cristallisation était achevée lorsque la résistivité ne variait plus en fonction du temps. La durée de cette cristallisation est fonction de la température. A titre d'exemple, elle nécessite 250 h à 430°C; la résistivité est alors 10^4 plus élevée que celle de l'échantillon vitreux de départ (*fig.* 1).

Le métaphosphate de sodium vitreux est obtenu par fusion du sel de Graham suivi d'une trempe à température ordinaire sous atmosphère d'argon préalablement desséché afin d'éviter les éventuelles réactions de ce métaphosphate hygroscopique avec la vapeur d'eau ambiante. Par recuit au-dessus de la température de transition vitreuse (Tg = 290°C) il n'a pas été possible d'obtenir d'échantillons de métaphosphate de sodium cristallisé de taille suffisante pour la mesure des propriétés électriques. En effet, par cristallisation du verre, les échantillons se fissurent lors de la croissance cristalline.

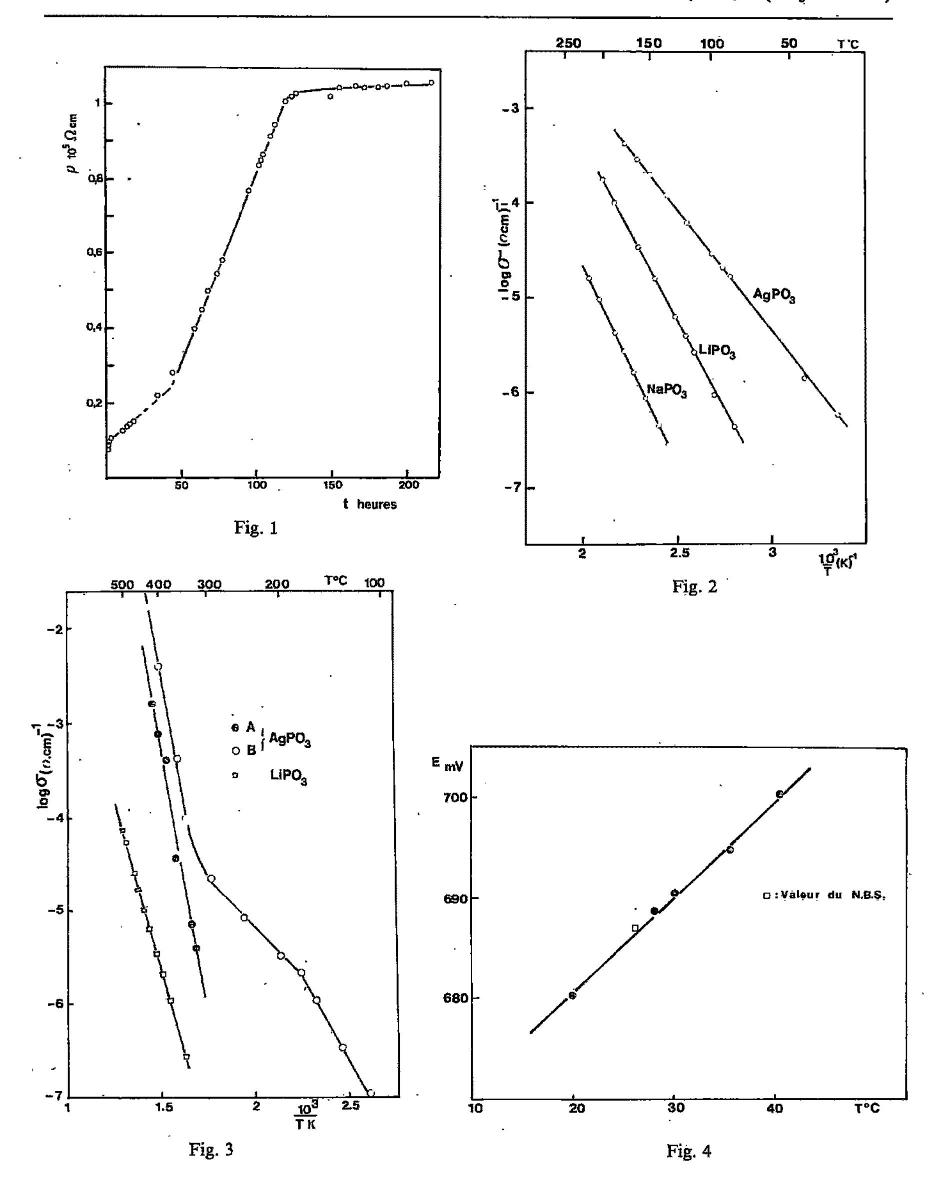


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 1. — Variation de la résistivité électrique du métaphosphate de lithium avec le temps de céramisation à 430°C.

Fig. 2. — Conductivité électrique des métaphosphates vitreux en fonction de la température.

Fig. 3. — Conductivité électrique des métaphosphates cristallisés en fonction de la température.

Fig. 4. — Force électromotrice de la chaîne électrochimique $Ag/AgPO_3$ (vitreux)/I_2 en fonction de la température. □, valeur du National Bureau Standard.

Mesure de la conductivité électrique. — Les échantillons destinés aux mesures électriques sont usinés sous forme de disques de 10 à 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les électrodes de platine, or ou argent sont déposées par pulvérisation cathodique ou à partir de laques métalliques. Le dispositif expérimental ainsi que la mesure de la conductivité électrique par le tracé des diagrammes d'impédance complexe ont été décrits par ailleurs [3]. Les fréquences de mesures utilisées varient entre 5 et 10^5 Hz.

Les courbes représentatives, en diagramme d'Arrhénius, des valeurs des conductivités sont des droites. Les conductivités dépendent de la température selon une loi exponentielle $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/RT)$ (cf. *fig.* 2 et 3) R est la constante des gaz parfaits et les paramètres expérimentaux σ_0 et E_σ (énergie d'activation) relatifs à chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau I. Les résultats concernant les métaphosphates vitreux sont en bon accord avec ceux de Bartholomew [4].

Comme tous les verres à base d'oxydes les matériaux étudiés sont des conducteurs cationiques purs. En effet, les anions phosphate sont condensés en chaînes macromoléculaires immobiles en dessous de la température de transition vitreuse et seuls sont susceptibles de se déplacer les cations Ag^+, Li^+ ou Na^+. Le nombre de transport ionique a été déterminé sur le métaphosphate d'argent vitreux par mesure de la force électromotrice de la chaîne électrochimique

$$Ag/AgPO_3/I_2.$$

Les résultats obtenus, représentés sur la figure 4 en fonction de la température, sont en bon accord avec ceux de Bradley et Greene [5] obtenus avec $AgRb_4I_5$ comme électrolyte et montrent que $AgPO_3$ est un conducteur ionique pur.

Tableau I

Paramètres de conductivité des phosphates

Composition en fraction molaire	Domaine de température (°C)	E_σ (eV)	$\log \sigma_0$ $(\Omega.cm)^{-1}$
0.50 Ag_2O/0.50 P_2O_5 (vitreux)	20-180	0,52	2,31
0.50 Li_2O/0.50 P_2O_5 (vitreux)	70-200	0,72	4.15
0,50 Na_2O/0,50 P_2O_5 (vitreux)	100-220	0,82	3,6
0,50 Ag_2O/0,50 P_2O_5 (crist.)	300-400	2,16	12,9 13,7
0,50 Li_2O/0,50 P_2O_5 (crist.)	300-500	1,46	4,05

Discussion. — Le tableau I montre que les énergies d'activation de conduction des trois métaphosphates vitreux sont inférieures à 1 eV et respectent l'ordre suivant

$$E_\sigma^{Ag^+} < E_\sigma^{Li^+} < E_\sigma^{Na^+}.$$

Les mêmes résultats se retrouvent pour la migration cationique dans les halogénures d'argent, lithium et sodium (*cf.* tableau II *a*).

Pour le même phosphate, la conductivité à l'état cristallisé est toujours inférieure à celle du verre correspondant. Ce fait a été observé par ailleurs pour différents verres à base d'oxydes ([8]-[10]). L'énergie d'activation est beaucoup plus élevée que celle du verre et supérieure à 1 eV. Des valeurs de cette importance caractérisent la conductivité cationique des halogénures cristallisés dans le domaine intrinsèque (*cf.* tableau II *b*). Dans ce domaine,

TABLEAU II *a*

M	X: Cl	Br	I
Ag............	0,27	0,3	0,057
Li............	0,41	0,39	0,38
Na............	0,8	0,8	–

TABLEAU II *b*

M	X: Cl	Br	I
Ag (*)..........	0,99	1,13	0,93 (+)
Li (**)..........	1,47	1,29	1,05
Na (**).........	2,19	1,64	1,23

Tableau II *a* : *Énergie de migration (eV) de conduction avec un mécanisme lacunaire dans des halogénures alcalins et d'argent MX.*

Tableau II *b* : *Énergie d'activation de conduction (eV) calculée dans le domaine intrinsèque.*

(*) Désordre de Frenkel; (**) désordre de Schottky; (+) phase β.

l'énergie d'activation est toujours élevée car elle comporte la somme de deux termes, l'un représentatif de l'énergie nécessaire à la création d'un défaut ponctuel, l'autre de l'énergie de migration de ce défaut. Dans le domaine extrinsèque, l'énergie d'activation est plus faible car représentative de la seule énergie de migration. Compte tenu de la forme exponentielle de la conductivité en fonction de la température dans ces deux domaines, c'est la conductivité du domaine extrinsèque qui domine aux basses températures et celle du domaine intrinsèque aux plus hautes températures. Pour un cristal présentant les deux types de conductivité intrinsèque et extrinsèque, c'est le domaine extrinsèque qui domine aux plus faibles températures et le domaine intrinsèque aux plus hautes températures.

Il est particulièrement intéressant de comparer les résultats relatifs au métaphosphate d'argent cristallisé sur les échantillons A et B. A haute température les deux échantillons ont le même comportement, en particulier la même énergie d'activation (E = 2,16 eV). Cette valeur élevée est très probablement caractéristique de la conduction dans le domaine intrinsèque du matériau. A plus basse température la conductivité de l'échantillon B est caractérisée par une énergie d'activation plus faible (0,46 eV) voisine de celle observée dans le verre (0,52 eV). Il s'agit vraisemblablement d'un processus de conduction dans un domaine extrinsèque dont serait responsable une impureté en faible concentration.

Dans le cas des échantillons vitreux de structure naturellement désordonnée les défauts sont en nombre suffisants pour ne pas être le facteur limitant la conduction ionique, la conductivité s'apparente ainsi à la conductivité extrinsèque des cristaux ioniques.

(*) Remise le 7 mai 1979 et acceptée le 11 juin 1979.

[1] BOUILLE, *Ann. Chimie*, 11, série P, 17, 1942.
[2] Y. HENRI, *Thèse*, Université de Grenoble, 1970.
[3] D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *J. Chim. phys.*, 7, 1973, p. 693.
[4] R. F. BARTOLOMEW, *J. Non Cryst. Solids*, 12, 1973, p. 321.
[5] J. M. BRADLEY et P. D. GREENE, *Trans. Farad. Soc.*, 62, 1966, p. 2069.
[6] R. J. FRIAUF, *Physics of Electrolytes*, J. HLADIK, éd., 2, 1972, p. 1103, Acad. Press.
[7] D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *Phys. Chem. Glass.*, 18, 1977, p. 27.
[8] G. H. FRISCHAT et H. J. OEL, *Glastech. Ber.*, 39, 1966, p. 50.
[9] J. V. FOEX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 456.
[10] R. T. JOHNSON, B. MORISIN, M. L. KNOTEK et R. M. BIEFIELD, *Phys. Letters*, 54 A, 1975, p. 403.

A. A. : *Chemistry Department, College of Education Basrah University, Basrah, Irak;*
A. H. et J. L. S. : *Laboratoire d'Énergétique électrochimique, L. A. n°* 265, *E.N.S.E.E.G.* B.P. n° 44, *Domaine universitaire,* 38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses d'oléfines*. Note (*) de **Jean Lucchetti**, **Janine Rémion** et **Alain Krief**, présentée par Henri Normant.

L'addition d'iodure de cuivre aux α-sélénoalkyllithiums permet la synthèse d'oléfines provenant de leur couplage oxydatif. Ces oléfines sont formées avec d'excellents rendements, en deux étapes à partir d'aldéhydes ou de cétones.

Addition of copper iodide to α-selenoalkyllithiums allows olefin synthesis arising from their oxidative coupling. These olefins are formed in high yield and in two steps from aldehydes or ketones.

Les α-sélénoalkyllithiums sont des intermédiaires puissants en synthèse organique facilement accessibles par clivage de la liaison carbone-sélénium des sélénoacétals par le *n*-butyllithium dans le THF [1].

Nous avons observé [2] que l'addition d'iodure de cuivre (CuI, 0,5 eq. « Merck 2742 ») à cette solution conduit après élévation de la température (−78 à +20°; 0,7 h) et hydrolyse, à la formation d'oléfines **3** provenant du couplage oxydatif du carbanion [3] (schéma 1, méthode A).

$$\underset{\mathbf{1}}{RSe-C(R_1)(R_2)-SeR} \xrightarrow{n\text{-BuLi}(-78°)} \underset{\mathbf{2}}{RSe-C(R_1)(R_2)Li} \xrightarrow[(-78\to+20°)]{\text{CuI}(0{,}5\text{ eq.})} \underset{\mathbf{3}}{(R_1)(R_2)C=C(R_1)(R_2)}$$

Schéma 1

TABLEAU I

R	R_1	R_2	Rdt en 3 (%)	Méthode utilisée
CH_3	C_6H_{13}	H	80 (A)	85 (B)
CH_3	$C_{10}H_{21}$	H	78 (A)	–
CH_3	C_9H_{19}	CH_3	71 (A)	–
CH_3	$CH_2-(CH_2)_2-CH_2$		71 (A)	85 (B)
CH_3	$CH_2-(CH_2)_3-CH_2$		68 (A)	93 (B)
C_6H_5	C_6H_{13}	H	55 (A)	–

Ces oléfines (E/Z ~ 1/1) [4] se forment vers −40°, température à laquelle les α-méthylsélénoalkyllithiums, en particulier ceux dont le centre carbanionique est substitué par deux groupements alkyle, se protonent. De fait, nous isolons des séléniures provenant de cette réaction parasite avec des rendements de 10 à 35 %.

Celle-ci peut néanmoins être fortement minimisée si la réaction est conduite dans l'éther, plus difficilement métallé que le THF. Dans ces conditions, le clivage de la liaison C—Se des méthylsélénoacétals n'est effectif que par le butyllithium tertiaire (−78°; 0,2 h; quantitatif) et les oléfines même tétrasubstituées sont isolées, après addition d'iodure de cuivre, avec d'excellents rendements (méthode B, schéma 1).

Enfin, nous avons considéré la synthèse d'oléfines mixtes par couplage de deux méthylsélénoalkyllithiums différents par l'iodure de cuivre (schéma 2). On observe que le pourcentage en oléfine mixte augmente si les sites carbanioniques sont très différents [schéma 2, entrée *b*-*d*].

$$1\ CH_3Se-C(R_1)(R_2)Li + 1\ CH_3Se-C(R_3)(R_4)-Li \quad (\mathbf{2},\ \mathbf{2'}) \xrightarrow[(2)\ -78 \to +20^\circ]{(1)\ 1\ CuI/THF\ -78^\circ} \underset{\mathbf{4}}{R_1R_2C{=}CR_3R_4} + \underset{\mathbf{3}}{R_1R_2C{=}CR_1R_2} + \underset{\mathbf{3'}}{R_3R_4C{=}CR_3R_4}$$

Schéma 2

TABLEAU II

	R_1	R_2	R_3	R_4	Pourcentage global (%)	4 (%)	3 (%)	3′ (%)
a..................	C_6H_{13}	H	$C_{10}H_{21}$	H	83	50	22	28
b..................	C_6H_{13}	H	C_9H_{19}	CH_3	75	67	20	13
c..................	C_9H_{19}	CH_3	H	H	75	66	34	–
d..................	$C_{10}H_{21}$	H	$CH_2-(CH_2)_2-CH_2$		80	73	16	11

Comme les sélénoalkyllithiums sont directement dérivés d'aldéhydes et de cétones [1], cette nouvelle méthode de synthèse d'oléfines est formellement reliée à celle décrite par McMurry [5], Barton [6], Kellog [7] et nous-mêmes [8].

Les résultats décrits dans ce mémoire sont compatibles avec le couplage oxydatif [9] de deux carbanions suivi de l'élimination des deux entités séléniées adjacentes ou avec la formation d'un carbène supporté par le cuivre [10]. Des études se poursuivent dans ce domaine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — (*a*) Une solution de *n*-butyllithium [11] dans l'hexane ($4,66.10^{-3}$ moles) est additionnée à une solution de *bis* (méthylséléno)-1.1 heptane (1,37 g; $4,75.10^{-3}$ mole) dans le THF (6 ml) maintenue à −78°C sous argon. La solution résultante est agitée pendant 0,5 h à −78° avant l'addition d'iodure de cuivre (0,51 g; $2,68.10^{-3}$ moles) qui est effectuée par petite portion et qui produit une suspension jaune-gris. On laisse revenir à température ambiante (0,5 h) avant hydrolyse par une solution aqueuse de NH_4Cl. Le milieu brut réactionnel est purifié par chromatographie sur plaque [SiO_2, 2 mm; éluant pentane; rf. 0,9]. On isole le 7-tétradécène (0,370 g) avec 81 % de rendement.

(*b*) Une solution de *ter*-butyllithium [11] dans le pentane ($2,79.10^{-3}$ mole) est lentement additionnée sous argon à une solution éthérée (3 ml) de *bis* (méthylséléno)-1.1 heptane (0,82 g; $2,85.10^{-3}$ mole) maintenue à −78° sous argon. Après agitation (−78°; 0,5 h) on a additionné l'iodure de cuivre (0,29 g; $1,5.10^{-3}$ mole). A ce stade, on suit rigoureusement le mode opératoire précédent.

L'I.R.S.I.A. (Belgique) a accordé une Bourse à Jean Lucchetti.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] D. van Ende, W. Dumont et A. Krief, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 1975, p. 700 et références citées.

[2] Ce travail a déjà été présenté par A. Krief au *Fourth Symposium in Organic Synthesis*, Oxford, juin 1977 et au *Symposium on Selenium and Silicium* de l'American Chemical Society, Baltimore, avril 1978.

[3] (*a*) L'organocuivreux ou cuivrique n'a pu être utilisé en réaction ultérieure à cause de la formation d'oléfine et ce, même si le complexe $CuI-(CH_3)_2S$ est utilisé au lieu de CuI (C. G. Chardavian et C. H. Heatcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 3822); (*b*) On observe aussi la formation d'oléfine si l'on ajoute du brome (0,5 eq.) à la solution du sélénoalkyllithium dans le THF.

[4] La localisation de la double liaison a été déterminée par | GC |[2], après ozonolyse.

[5] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees et L. R. Krepski, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 3255.

[6] (*a*) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly et F. S. Guziec, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1976, p. 2076; (*b*) D. H. R. Barton, F. S. Guziec et I. Shahak, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1974, p. 1794 et références citées.

[7] J. Buter, S. Wassenaar et R. M. Kellog, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 4045.

[8] J. Rémion et A. Krief, *Tetrah. Letters*, 1976, p. 3743 et références citées.

[9] (*a*) E. J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 1965, p. 1075; (*b*) T. Mukaiyama, K. Narasaka et M. Furusato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 1972, p. 652.

[10] (*a*) *Kirmse Carbene Chemistry, Organic Chemistry*, A Series of Monographs, 1, 1971, Academic Press; (*b*) R. A. Moss et M. Jones, *Carbenes, Reactives Intermediates in Organic Synthesis*, J. Wiley Ed.

[11] Un excès de butyllithium conduit à la formation de produits non encore identifiés.

Facultés universitaires le Namur, Département de Chimie, rue de Bruxelles 61, B 5000 *Namur, Belgique*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de nitriles β-alléniques.* Note (*) de **Jacques Grimaldi** et **Antoine Cormons,** présentée par Henri Normant.

L'action de PCl_5, en solution dans l'éther diéthylique, sur des oximes β-alléniques, conduit à des nitriles β-alléniques.

β-allenic oximes treated by ether solution of PCl_5, *yield β-allenic nitriles.*

La déshydratation d'une aldoxime en nitrile est une réaction connue [1], mais qui fait encore de nos jours l'objet de travaux [2] dans le but de rendre plus douces les conditions vigoureuses nécessitées initialement par cette réaction.

Il pouvait sembler intéressant dans le cadre d'une étude des composés β-alléniques [3], de préparer ainsi des nitriles β-alléniques et de les décrire, car si les nitriles α-alléniques sont des composés connus [4], la littérature ne mentionne par contre que d'une façon fragmentaire les nitriles β-alléniques [5].

La synthèse proposée comprend deux étapes :

1° Préparation des aldoximes β-alléniques **1** : Elles ont été préparées en traitant par le chlorhydrate d'hydroxylamine [6] des aldéhydes β-alléniques dont la synthèse est relativement aisée [7].

2° Passage aux nitriles β-alléniques **2** : En traitant les aldoximes β-alléniques **1** par PCl_5 en solution éthérée [8], on obtient les nitriles β-alléniques **2** avec un rendement moyen de 50 % :

$$\underset{\mathbf{1}}{R_1R_2C{=}C{=}CH{-}C(CH_3)_2{-}CH{=}N{-}OH} \xrightarrow[\text{Ether}]{PCl_5} \underset{\mathbf{2}}{R_1R_2C{=}C{=}CH{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}N}$$

R_1 : **2** *a*, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$; **2** *b*, $R_1 = R_2 = CH_3$;

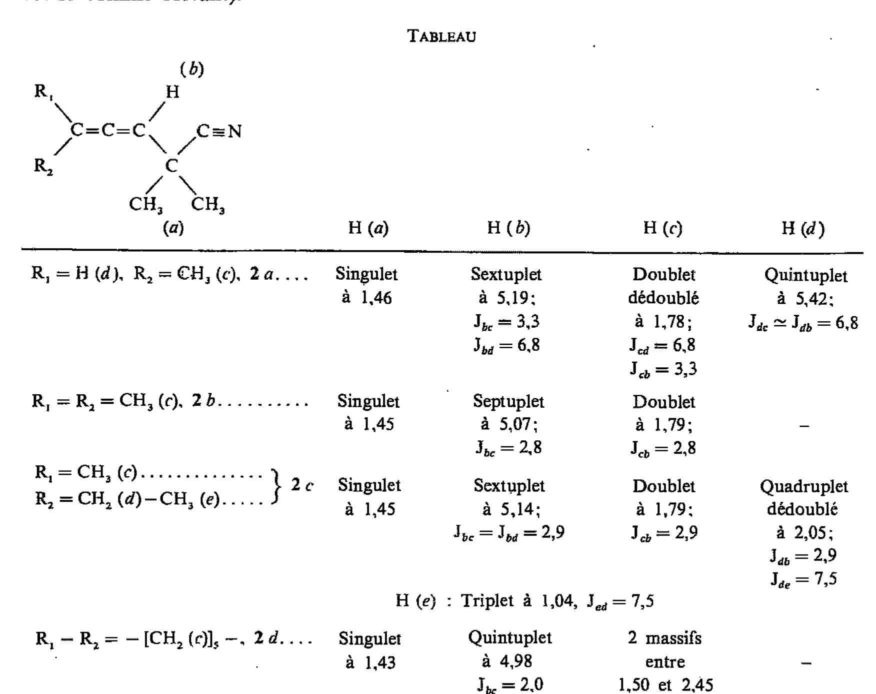
R_1 : **2** *c*, $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_2-CH_3$; **2** *d*, $R_1 - R_2 = -(CH_2)_5-$.

Ce sont des produits stables, qui peuvent être isolés à l'état pur par CPV (colonne « OV 101 » à 5 % sur « Chromosorb G », chauffée vers 100°C), car ils sont souillés par 5 à 20 % d'un composé ayant perdu la structure allénique. Leur identification repose sur l'étude de leurs données spectroscopiques (infrarouge et RMN).

En infrarouge, on note surtout la présence vers 1 950 cm^{-1} de la bande d'absorption caractéristique d'un système allénique $\left(\nu_{as}\ {>}C{=}C{=}C{<}\right)$ et vers 2 230 cm^{-1} celle due à la vibration de valence ($\nu C \equiv N$) du groupement nitrile. L'intensité de ces bandes est en général moyenne.

Le tableau résume les données de la RMN (les déplacements chimiques δ par rapport au TMS sont exprimés en parties par million, les constantes de couplage J en hertz, CCl_4 est utilisé comme solvant).

TABLEAU



	H (*a*)	H (*b*)	H (*c*)	H (*d*)
$R_1 = H$ (*d*), $R_2 = CH_3$ (*c*), **2** *a*	Singulet à 1,46	Sextuplet à 5,19; $J_{bc} = 3,3$; $J_{bd} = 6,8$	Doublet dédoublé à 1,78; $J_{cd} = 6,8$; $J_{cb} = 3,3$	Quintuplet à 5,42; $J_{dc} \simeq J_{db} = 6,8$
$R_1 = R_2 = CH_3$ (*c*), **2** *b*	Singulet à 1,45	Septuplet à 5,07; $J_{bc} = 2,8$	Doublet à 1,79; $J_{cb} = 2,8$	—
$R_1 = CH_3$ (*c*), $R_2 = CH_2$ (*d*) $- CH_3$ (*e*), **2** *c*	Singulet à 1,45	Sextuplet à 5,14; $J_{bc} = J_{bd} = 2,9$	Doublet à 1,79; $J_{cb} = 2,9$	Quadruplet dédoublé à 2,05; $J_{db} = 2,9$; $J_{de} = 7,5$
	H (*e*) : Triplet à 1,04, $J_{ed} = 7,5$			
$R_1 - R_2 = -[CH_2 (c)]_5-$, **2** *d*	Singulet à 1,43	Quintuplet à 4,98; $J_{bc} = 2,0$	2 massifs entre 1,50 et 2,45	—

Les intensités intégrées sont en accord avec la structure proposée.

(*) Remise le 11 juin 1979.

[1] (*a*) D. T. Mowry, *Chem. Rev.*, 42, 1948, p. 189 et références citées; (*b*) C. A. Buelher et D. E. Pearson, *Survey Organic Synthesis*, Wiley-Intersciences, I, 1970, p. 956 et II, 1977, p. 872; (*c*) J. K. Chakrabarti et T. M. Hotten, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 22, 1972, p. 1226 et références citées.

[2] (*a*) G. Sosnovsky et J. A. Krogh, *Synthesis*, 1978, p. 703 et références citées; (*b*) G. A. Olah et Y. D. Vankar, *ibid.*, 1978, p. 702; (*c*) A. Carotti et F. Campagna, *ibid.*, 1979, p. 56.

[3] J. Grimaldi, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 593.

[4] P. M. Greaves, S. R. Landor et D. R. J. Laws, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 291 et références citées.

[5] (*a*) S. O. Badanyan, K. L. Sarkisian et A. A. Gevorkyan, *Arm. Khim. Zh.*, 24, 1971, p. 589; *Chem. Abstr.*, 76, 1972, réf. 3380 *d*; (*b*) P. Cresson, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 247.

[6] M. J. Jorgenson, *Organic Reactions*, 18, J. Wiley and Sons, 1970, p. 1.

[7] R. S. Bly et S. U. Koock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3292.

[8] A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, London, 1956, p. 741.

Laboratoire de Chimie organique de Synthèse,
Université de Provence, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de l'acide benzoïque avec les anilines ortho-substituées dans le mélange phosphite de triphényle-pyridine.* Note (*) de **Guy Rabilloud** et **Bernard Sillon,** présentée par Henri Normant.

L'acide benzoïque réagit avec les anilines ortho-substituées en présence de phosphite de triphényle et de pyridine pour donner de façon prépondérante le composé monobenzoylé ou dibenzoylé ou encore un hétérocycle selon la nature du substituant placé en position ortho de la fonction amine.

The reaction of benzoic acid with ortho-substituted anilines has been studied in the triphenyl phosphite-pyridine mixture. According to the nature of the substituent, either mono and dibenzoylated derivatives or a heterocyclic azole compound was obstained.

Les amines aromatiques substituées en position ortho par un groupe fonctionnel (amine, hydroxyle, thiol, acide carboxylique ou sulfonique) sont fréquemment utilisées comme réactifs de départ dans la synthèse de composés hétérocycliques [1].

La première étape de cette réaction est souvent la formation d'une liaison amide qui exige l'utilisation d'un anhydride ou d'un halogénure d'acide carboxylique. Or Yamazaki et coll. ont montré récemment que les acides carboxyliques réagissaient sur les amines aromatiques en présence de certains composés du phosphore et d'une base organique pour donner les amides correspondants [2]. Nous avons étudié l'extension de cette réaction aux réactifs précurseurs d'hétérocycle en opposant l'acide benzoïque à l'o-phénylènediamine (*a*), l'amino-2 phénol (*b*), l'amino-2 benzènethiol (*c*), l'acide amino-2 benzoïque (*d*) et l'acide amino-2 benzènesulfonique (*e*).

Ces réactions de condensations sont effectuées en atmosphère d'azote, en agitant à 100°C pendant 4 h dans 15 cm^3 de pyridine, 0,01 mole de chacun des réactifs suivants : acide benzoïque, amine aromatique et phosphite de triphényle. Les sous produits de la réaction (phénol, phosphite de diphényle, phosphite de phényle) et le solvant sont évaporés sous pression réduite et le résidu est purifié par distillation ou recristallisation.

Les principaux composés obtenus dans chacune des réactions de condensation sont représentés dans le schéma général de la figure. Les rendements indiqués dans ce schéma sont calculés par rapport à l'acide benzoïque mis en œuvre. Les produits sont identifiés par leur point de fusion, les analyses élémentaire et spectroscopique (infrarouge, ultraviolet, RMN) et par comparaison avec des échantillons préparés par des méthodes connues.

Les résultats sont résumés ci-après avec, pour chaque composé, le rendement, la formule moléculaire, le point de fusion et le solvant de recristallisation.

o-phénylènediamine (*a*) : (phénylène-1.2)-N, N ' bis- benzamide (**2** *a*); 91 %; $C_{20}H_{16}N_2O_2$; F 305°C (diméthylformamide). Phényl-2 benzimidazole (**3** *a*); 7 %; $C_{13}H_{10}N_2$; F 295°C (éthanol-eau).

Amino-2 phénol (b) : (hydroxy-2 phényl)-N benzamide (**1** *b*); 24 %; $C_{13}H_{11}NO_2$; F 170°C (éthanol). [(Benzoyloxy)-2 phényl]-N benzamide (**2** *b*); 7 %; $C_{20}H_{15}NO_3$; F 182°C (éthanol). Phényl-2 benzoxazole (**3** *b*); 2,5 %; $C_{13}H_9NO$; F 120°C (éthanol).

Amino-2 benzènethiol (*c*) : Phényl-2 benzothiazole (**3** *c*); 90 %; $C_{13}H_9NS$; F 115°C (éthanol).

Acide amino-2 benzoïque (*d*) : Phényl-2 4H-benzoxazine-3.1-one-4 (**3** *d*); 92 %; $C_{14}H_9NO_2$; F 123°C (heptane).

3a [7 %] 3b [2,5 %] $C_6H_5CO_2C_6H_5$ [63 %]

2a [91 %] 1b [24 %] 2b [7 %]

a b

$C_6H_5CO_2H$

$P(OC_6H_5)_3$

C_5H_5N

c e

d

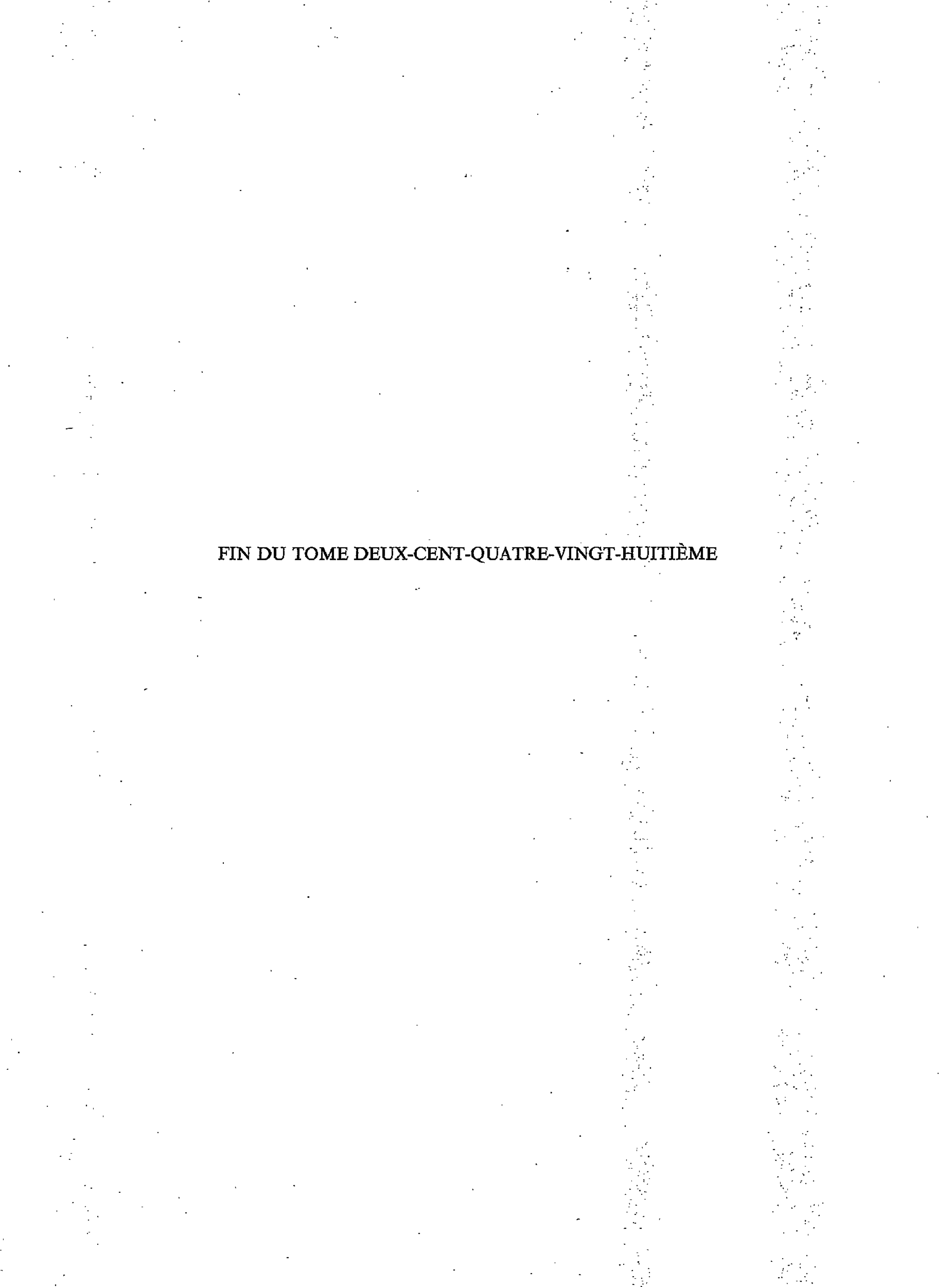
3c [90 %] 3d [92 %] 1e [78 %]

Acide amino-2 benzènesulfonique (*e*) : sel de pyridine de l'acide benzoylamino-2 benzènesulfonique (1 *e*); 78 %; $C_{18}H_{16}H_2O_4S$; F 180°C (benzène-pyridine).

(*) Remise le 18 juin 1979.

[1] R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y., 5, 1957.
[2] N. YAMAZAKI et F. HIGASHI, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 5047.

Institut français du Pétrole,
Direction de Recherche « Synthèse organique », C.E.D.I., B.P. n° 3, 69390 *Vernaison.*



FIN DU TOME DEUX-CENT-QUATRE-VINGT-HUITIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 288

MAI-JUIN 1979

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Thermodynamique chimique

Pages

Électrochimie

Photochimie

Chimie du solide

Métallographie

II. — AUTEURS